

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

par

M. VIGNATI KAREL

Ingénieur-Chimiste

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude des colorants dérivés du 2-aminofluorène

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues ~~le~~ Avril 1927 devant la Commission d'examen

Président..... MM. GUNTZ

Examineurs..... { VAVON
COURTOT

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1927

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " SCIENCES "

par

M. VIGNATI KAREL

Ingénieur-Chimiste

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude des colorants dérivés du 2-aminofluorène

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en Avril 1927 devant la Commission d'examen

Président..... MM. GUNTZ

Examineurs..... { VAVON
COURTOT

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1927

Doyen : M. PETIT

Assesseur : M. GAIN

Professeurs Honoraires :

MM. BLONDIOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER.
THOULET, MULLER, GUYOT

Chargé de cours honoraire :

M. MILLOT

Professeurs :

MM. PETIT	Chimie Agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie Minérale.
CUÉNOT	Zoologie.
GUTTON	Physique.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
VAVON	Chimie organique.
DARMOIS (G.)	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie tinctorale.
CROZE	Physique.
BOUIN	Zoologie appliquée.
GRUMBACH	Physique.
MENTRE	Mécanique appliquée (en mission).
JOLY	Géologie de Lorraine.



Maîtres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DE MALLMANN	Physique.

Secrétaire : M. BERTRAND

A MES PARENTS

**Témoignage d'affection
et de reconnaissance.**

A MON MAITRE

Monsieur CH. COURTOT

**Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy**

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

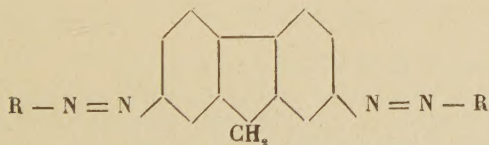
**Contribution à l'étude des colorants
dérivés du 2-aminofluorène**

INTRODUCTION

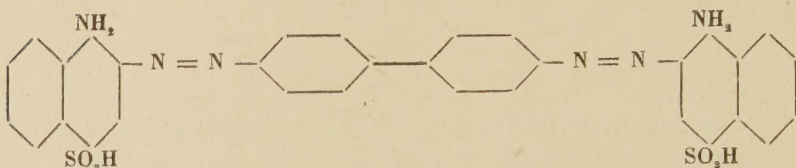
La substantivité est la propriété des colorants qui présentent une affinité directe pour les fibres végétales; alors que les autres colorants ou ne se fixent pas sur ces matières textiles, ou s'y fixent par l'intermédiaire de mordants, ou enfin par des procédés spéciaux (colorants à cuve et colorants au soufre).

On a cherché la cause de cette curieuse propriété, d'une haute portée dans la pratique tinctoriale, dans la structure des molécules, mais la théorie de la substantivité n'est encore actuellement qu'une paraphrase des faits jusqu'ici observés, peu nombreux du reste, et MM. Battegay et Wolff, dans leur longue étude ayant pour but d'élucider la cause de cette propriété dans l'acide 2-amino-5-hydroxynaphtaline-7-sulfonique, seul aminonaphtolsulfonique avec l'acide M jouissant de la substantivité, concluent que le problème reste entièrement ouvert.

Dans la série du fluorène, les colorants disazoïques provenant du diaminofluorène-2-7 :



ont fait l'objet en 1886 d'un brevet de l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation de Berlin (1) et l'intérêt de ces colorants résidait principalement dans le fait qu'ils étaient susceptibles de teindre directement les fibres végétales et se rattachaient ainsi au type du Rouge Congo



découvert deux ans auparavant par Böttiger. Ce colorant dérivé de la benzidine constituait, comme on le sait, le premier exemple de matière tinctoriale jouissant de la substantivité.

On admettait assez généralement que la symétrie de la molécule conférait cette propriété, mais les recherches de Battegay et de ses collaborateurs battirent en brèche cette hypothèse dans quelques cas nettement étudiés (2) et nous avons voulu nous-mêmes apporter un faisceau expérimental à l'étude de cette question en examinant les propriétés des colorants dérivés du 2-aminofluorène, substitué par un radical qui crée nettement la non-symétrie dans la molécule.

Bien que le 2-aminofluorène fût connu depuis 1883, on ne trouve aucun renseignement dans la littérature sur les propriétés tinctoriales des colorants azoïques correspondants.

(1) D. R. P. n° 39756 *Friedländer* I, p. 512.

(2) Battegay et Claudin. — Claudin, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, 7 juillet 1921; Battegay et Wolff, *Bulletin de la Société chimique*, 1923, t. 33, p. 1481.

Diels en 1901 (1) a bien copulé le diazo du 2-amino-fluorène avec les phénols et les acides phénolsulfoniques, mais les conclusions de ces recherches n'ont, à notre connaissance, pas été publiées jusqu'à ce jour.

M^{11e} Thiriet, en 1922, copula, au laboratoire de Matières Colorantes de M. Courtot, ce même diazo avec l'acide de Schaeffer, l'acide de Bayer, l'acide R, l'acide chromotropique, l'acide H et tous les colorants ainsi obtenus présentaient déjà, quoique à un degré insuffisant pour intéresser le teinturier, une affinité pour les fibres végétales.

Nous avons cherché à introduire dans le 2-amino-fluorène et, pour commencer, dans la position la plus facilement substituable, c'est-à-dire en para de la liaison diphénylique :



des groupements substituants halogénés, chlore, brome, qui agissent, comme on le sait, en variochromes sur la coloration d'une part, et les propriétés tinctoriales d'autre part des colorants qui en dérivent et nous avons englobé dans le cercle de nos investigations les 2-amino-7-sulfofluorène et le 2-7-disulfo-x-aminofluorène de MM. Courtot et Geoffroy (2). Puis nous avons voulu transformer le groupement CH² fluorénique en groupe CHOH

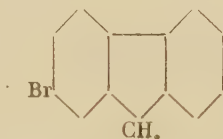
(1) *Berichte*, 1901, t. 34, p. 1759.

(2) *Bulletin de Société chimique*, t. 35, p. 454.

carbinolique secondaire et CO cétonique de façon à provoquer, d'après les théories actuellement admises, une intensification de la coloration.

Mais lorsque nos matières premières furent préparées, il nous a fallu, pour arriver à une certitude sur leur constitution (comme la position des substituants dans la molécule est très généralement en relation intime avec les propriétés des colorants), établir par une série d'expériences, les positions de nos substituants d'abord sur des dérivés dont la constitution, sans être démontrée directement, était implicitement admise, puis sur les composés dont nous eûmes à réaliser pour la première fois la synthèse.

Nous sommes donc partis du fluorène et (1) nous l'avons monobromé et établi que l'atome de brome se place en position 2 dans la molécule



La nitration du 2-bromofluorène conduit au 2-bromo-7-nitrofluorène. La position du groupe nitro- a été déterminée en transformant le 2-bromo-7-nitrofluorène d'abord en 2-bromo-7-nitrofluorénone puis en 2-bromo-7-aminofluorénone et enfin en 2-7-dibromofluorénone dont la constitution est bien établie.

Par chloruration directe du fluorène, nous avons préparé le 2-chlorofluorène d'où nous sommes passés au

(1) Nous renvoyons le lecteur qui s'intéresse à l'histoire chimique de ce carbure à la thèse de M. Geoffroy, Nancy, juin 1925.

2-chloro-7-nitrofluorène et la formule structurale de ce composé a été fixée par une série de réactions parallèles à celles qui nous ont permis d'élucider la formule du 2-bromo-7-nitrofluorène.

La réduction des halogénonitrofluorénones nous a conduit aux halogénoaminofluorénones par réduction ménagée et aux halogénoaminofluorénols par une hydrogénation plus avancée, de sorte que, non sans peine, mais cependant sans rencontrer de difficultés insurmontables, nous avons pu réaliser le groupe de matières premières qui était nécessaire à notre étude.

Notre travail sera divisé en six chapitres. Le premier traitera de la bromuration du fluorène :

1° monobromuration;

2° bibromuration.

Le chapitre deuxième sera consacré à la nitration du monobromofluorène et à la préparation des amines correspondantes fluorénique, fluorénolique et fluorénonique.

Le chapitre troisième sera réservé à la chloruration du fluorène.

Le chapitre quatrième comportera la nitration du chlorofluorène et les dérivés aminés correspondants.

Dans le chapitre cinquième, nous parlerons de l'iodofluorène et de ses dérivés.

Enfin, le chapitre sixième sera réservé à la préparation des colorants et à l'examen de leurs propriétés tinctoriales.

Le travail présenté a été exécuté entièrement au laboratoire de matières colorantes de l'Institut chimique de l'Université de Nancy, sous la direction de M. Courtot.

C'est lui qui m'a guidé dans cette étude et qui ne s'est

pas lassé de me prodiguer ses conseils multiples et éclairés.

Je le prie d'accepter ici l'assurance de ma respectueuse reconnaissance et de mon dévouement.

Je remercie également M. Guntz, directeur de l'Institut chimique, de l'accueil qu'il m'a réservé.

CHAPITRE PREMIER

I. — MONOBROMURATION DU FLUORÈNE

Monobromofluorène et dérivés

a) MONOBROMOFLUORENE

La bromuration du fluorène a été effectuée pour la première fois par Barbier (1) qui n'a pas obtenu le fluorène monobromé dans un état de pureté suffisant pour en donner la description.

En 1883, W. Hodgkinson et F. E. Matthews (2) préparèrent le dérivé monobromé du fluorène en faisant tomber goutte à goutte la quantité théorique de Br dans une solution fortement refroidie de fluorène dans le chloroforme. Le dérivé ainsi obtenu fond à 101°-102° après plusieurs recristallisations dans l'alcool.

Le même dérivé a été encore préparé par C. Graebe et B. von Mantz (3) par une autre méthode, en faisant pas-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1876, 5, t. 7, p. 479.

(2) *Chem. Soc.*, 1883, t. I, p. 163.

(3) *Lieb. Ann.*, 1896, t. 290, p. 238.

ser des vapeurs de Br entraînées par du CO_2 , dans le fluorène fondu.

Amé Pictet et Louis Ramseyer (1) se sont servis de ce dérivé pour caractériser le fluorène dans le goudron primaire et dans le charbon de terre.

Tous ces auteurs attribuent à ce bromofluorène le point de fusion 101° - 102° fixé par les chimistes anglais et de plus Graebe et von Mantz placent l'atome de brome dans le noyau benzénique puisqu'ils obtiennent par oxydation une cétone halogénée fondant à 104° comme celle obtenue déjà par les chimistes anglais, mais non analysée.

N'ayant pas trouvé de démonstration fixant plus exactement la position du brome dans le monobromofluorène (2), nous nous sommes proposés de le faire et naturellement nous avons repris le travail de W. Hodgkinson et F. E. Matthews concernant la préparation du monobromofluorène.

En répétant exactement l'expérience de W. Hodgkinson et Matthews, disons-le tout de suite, le résultat obtenu fut tout à fait différent de celui des chimistes anglais.

Mode opératoire. — Dans 100 gr. de fluorène dissous dans 500 gr. de chloroforme, nous introduisons à la température de 0° - 5° , 96,5 gr. de brome dilué de chloroforme

(1) *Berichte*, 1911, t. 44, p. 2491.

(2) Cette indétermination a attiré également l'attention de MM. Korczynski, G. Karlowska et L. Kierzek, *Bulletin de Soc. ch.*, 1927, tome XLI, p. 66. « Nous ne connaissons aucun halogénofluorène qui contienne certainement l'halogène dans la position 2 » écrivent ces auteurs, dans un mémoire paru en même temps que le nôtre dans le même périodique et dans lequel nous eûmes la bonne fortune d'établir que l'atome de brome se place en 2 dans la monobromuration du fluorène.

(50 cc. environ) en agitant énergiquement pendant sept heures. Nous laissons reposer 12 heures et distillons le chloroforme sous pression normale. Il reste une masse cristalline grisâtre que nous reprenons par 450 gr. d'alcool à 90 % et à chaud. Tout ne se dissout pas. Nous reprenons le résidu par 200 gr. d'alcool à 90 % mais c'en est qu'après une troisième extraction par 200 gr. d'alcool que nous arrivons à dissoudre complètement la masse. Ces trois produits d'extractions sont mis séparément à cristalliser.

La première solution abandonne un magma cristallin blanc qui, essoré et séché, fond entre 80° et 100°. Les eaux-mères concentrées fournissent un nouveau dépôt fondant sensiblement dans le même intervalle.

La deuxième solution donne un résultat semblable.

La troisième solution abandonne des cristaux fondant entre 76° et 96°.

Le rendement brut, en produit cristallisé, est de 144 grammes, alors que la théorie en demanderait 148 pour le dérivé monobromé.

Mais nous avons à faire à un corps encore très impur. En effet, par recristallisation dans l'alcool à 90 % des produits de première et de deuxième extractions, nous obtenons un premier dépôt fondant à 97°-102°, puis un deuxième à 101°-102°, enfin un troisième fusible à 104°-107°.

Le premier dépôt fusible à 97°-102° recristallisé deux fois, toujours dans l'alcool à 90 %, fond à 104°-106°. Le deuxième fondant à 101°-102°, purifié, donne de même 104°-106° comme point de fusion.

Tous ces produits fusibles à 104°-107° sont réunis (après avoir déterminé sur une parcelle que le point de fusion du mélange ne subit pas de dépression) et recris-

tallisés de nouveau dans le même solvant. Le dépôt fond à 106°.

Nous avons poussé la purification encore plus loin et après six ou sept cristallisations, nous sommes arrivés à un corps fondant à 110° tandis que W. Hodgkinson et F. E. Matthews se sont arrêtés à 101°-102°. Le rendement en ce produit serait de 65 % de la théorie.

Mais malgré ces purifications soignées, le monobromofluorène obtenu n'est pas encore tout à fait pur, puisqu'il titre 33,54 % de brome au lieu de 32,65 %. Hodgkinson et Matthews ont déjà constaté que dans cette bromuration il se fait toujours le dibromofluorène point f. 162°-163°, même si le fluorène se trouve en excès. En effet, nous avons pu isoler le dérivé dibromé et le caractériser par la dibromofluorénone de point de fusion 197°-198° que nous avons analysée.

ANALYSE :

S. P., 0,1135; AgBr, 0,1260.

Calculé pour $C^{12}H^6OBr^2$, Br = 47,33 %

Trouvé Br = 47,24 %

Les dernières traces de dibromofluorène qui souillent notre produit sont très difficiles à enlever (1). Nous nous sommes borné dans cette purification à utiliser comme solvant l'alcool à 90 % pour nous placer dans les mêmes conditions que les savants anglais. Du reste, c'est, sem-

(1) A. Korczynski, G. Karłowska et L. Kierzek (*loco citato in calce*) ont repris également l'expérience de Hodgkinson et Matthews, mais leurs essais pour isoler le 2-bromofluorène en partant de 20 à 40 gr. de produit sont restés sans succès. Le produit de bromuration s'est montré comme un mélange de fluorène, de bromofluorène et de 2-7-dibromofluorène; ses fractions particulières fondaient dans les limites 100°-150°.

ble-t-il, le meilleur solvant parmi les solvants organiques habituels.

Nous avons d'ailleurs préparé ce bromofluorène absolument pur par une autre méthode en établissant la position du brome.

Synthèse et démonstration de constitution du 2-bromofluorène

Nous sommes partis du 2-nitrofluorène p. f. 154° préparé en nitrant le fluorène par l'acide nitrique en milieu acétique. La position du NO² fut établie par Strassbourger (1).

Cet auteur a démontré la constitution du 2-nitrofluorène de la façon suivante : Il oxyde la 2-nitrophénanthrènequinone 257° en acide 2-nitrodiphényldicarbonique qui, réduit, donne l'acide 2-aminodiphényldicarbonique et par distillation avec de la chaux, il arrive au 2-aminofluorène 123° identique à celui obtenu par réduction du 2-nitrofluorène et fusible à 124°-125° puisqu'il donne le même dérivé acétylé fusible à 187°-188°.

La position du groupe NO² dans la phénanthrènequinone (2) a été démontrée par le fait que la binitration de ce dérivé mononitré conduit à la 2-7-dinitrophénanthrènequinone p. f. 294°.

Or, la position de ces groupes nitrés dans la dinitrophénanthrènequinone a été établie par Schultz (3).

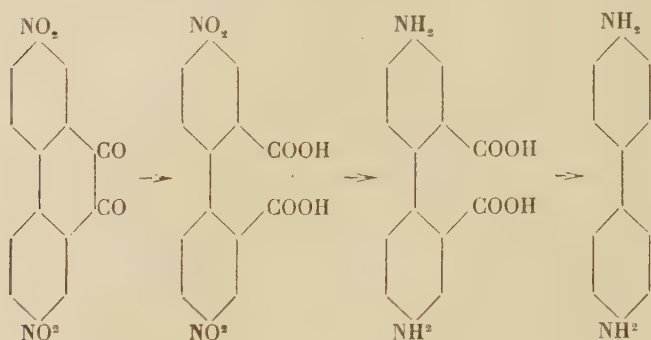
Ce savant transforma la dinitrophénanthrènequinone en acide dinitrodiphényldicarbonique f. 253° par oxyda-

(1) *Berichte* 1884, t. 17, p. 107.

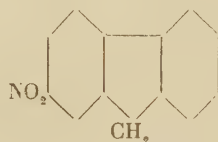
(2) *Berichte* 1884, t. 16, p. 2346.

(3) *Liebig Annalen* 1879, t. 196, p. 31.

tion au moyen du $K^2Cr^2O^7$ et de H^2SO^4 et celui-ci en acide diaminodiphényldicarbonique. Cet acide traité par la chaux éteinte donne de la benzidine :



Or la constitution de la benzidine comme pp'diamino-diphényle est connue depuis les travaux de Schultz (1), de sorte que dans le 2-nitrofluorène, le groupe NO^2 doit se trouver en para de la liaison diphénylique et occupe bien la position 2.



Nous avons réduit le 2-nitrofluorène f. 154° en 2-aminofluorène 126° (2) et par la réaction de Sandmeyer nous avons remplacé le groupement NH^2 par Br.

(1) *Liebig Annalen* 1874, t. 174, p. 227.

(2) Le point de fusion du 2-aminofluorène oscille suivant les auteurs entre 123° et 126° . Ce n'est qu'une question de purification et nous avons vérifié nous-même le point de fusion 126° donné par *Diels Berichte* 1901, t. 34, p. 1759.

Mode opératoire. — 10 gr. de 2-aminofluorène, empâtés avec 50 gr. de H^2SO^4 concentré et 150 cc. d'eau, sont chauffés au bain-marie. On laisse refroidir et on diazote le sulfate d'amine formé à la température du laboratoire (18°) avec 63 cc. de NaNO^2 à 61,86 gr. par litre. La diazotation est très lente et difficile à suivre au papier amidioduré. Le diazo formé est versé sur Cu^2Br^2 en milieu bromhydrique et chauffé à l'ébullition. La décomposition terminée, on essore le produit et on sèche. Le produit ainsi obtenu est dissous dans l'éther et lavé avec de la soude à 5 % pour éliminer le phénol qui aurait pu se former dans cette décomposition. Nous obtenons après avoir chassé l'éther 5,1 gr. de produit que nous distillons sous vide. Le corps passe vers 185° sous vide de 13,5 millimètres de mercure.

Le distillat, recristallisé, fond à 107° et par des cristallisations successives dans l'alcool nous fixons le point de fusion à $111,5^\circ$.

ANALYSE :

S. P., 0,2451; AgBr , 0,1864.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{Br}$, $\text{Br} = 32,65 \%$

Trouvé $\text{Br} = 32,36 \%$

Ce 2-bromofluorène :



avons transformé ce dérivé bromé fusible à 111,5° en dérivé aminé par action de NH^3 en présence de Cu^2Cl^2 .

Mode opératoire. — On chauffe 0,5 gr. de 2-bromofluorène synthétique avec 20 cc. de NH^4OH à 22 % en présence de Cu^2Cl^2 aux environs de 240° pendant 30 heures, dans un tube scellé. Le produit obtenu est dissous dans l'éther. La solution étherée précipite par HCl à 10 % en donnant un chlorhydrate blanc qui, décomposé par NH^3 , donne le 2-aminofluorène fusible à 126°.

Remarque. — La présence du Cu^2Cl^2 est absolument nécessaire dans cette amination.

b) MONOBROMOFLUORENONE.

Outre la bromofluorénone point de fusion 104° préparée par oxydation du bromofluorène 101°-102° d'une part par Hodgkinson et Matthews et par Graebe et von Mantz d'autre part, nous trouvons dans la littérature chimique plusieurs monobromofluorénones. En 1886, Claus et Erler (1) obtiennent par cyclisation de l'acide bromodiphényldicarbonique une bromofluorénone fusible à 122°, mais la position de l'halogène ne fut pas déterminée.

Cette même cétone fut obtenue en petite quantité par G. Goldschmiedt et F. Schranzhofer (2).

Carnelly et Dunn (3), par bromuration directe dans

(1) *Berichte* 1886, t. 19, p. 3149.

(2) *Monatshefte* 1895, t. 16, p. 821.

(3) *Berichte* 1888, t. 21, p. 2007.

le sulfure de carbone de l'isodiphénylècétone fusible à 83°, arrivent à un dérivé monobromé fusible à 104°, blanc d'argent, alors que la monobromofluorénone de W. Hodgkinson et F. E. Matthews puis de Graebe et von Mantz est jaune mais fond au même point.

P. J. Montagne et I Moll van Charante (1) préparent la 1-bromofluorénone F. 135° par débromhydratation de la 2-6-dibromobenzophénone et la 3-bromofluorénone F. 165,5° et 162,5° à partir de la 2-4-dibromobenzophénone.

J. Schmidt et Karl Bauer (2) obtiennent une bromofluorénone fusible à 134° à laquelle ils donnent la constitution 2-bromo-9-oxyfluorène :



Mais, chose curieuse, aucun des points de fusion de ces bromofluorénones ne correspond à la bromofluorénone préparée par nous F. 142°-143° par oxydation du 2-bromofluorène F. 111,5° décrit précédemment et dont la constitution nous paraît définitivement établie.

Mode opératoire. — 8 gr. de bromofluorène F. 110° (de bromuration directe), dissous dans 300 gr. d'acide acétique cristallisable, sont portés à l'ébullition. Après

(1) *Rev. Tr. ch. P. B.* 1911, t. 39, p. 164.

(2) *Berichte* 1903, t. 38, p. 3751 et 3767.

avoir ajouté 26 gr. de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, nous chauffons pendant 2 heures. On verse dans l'eau et on essore. Rendement en produit brut sec 8 grammes.

La bromofluorénone obtenue est un corps jaune fusible à 140° après une recristallisation dans l'acide acétique; elle se présente sous forme de longues aiguilles jaunes. Deux recristallisations successives élèvent le point de fusion à 142° . Mais l'analyse indique un excès de Br de 0,9 % sur la quantité calculée pour la monobromofluorénone. Nous procédons encore à deux nouvelles cristallisations et le point de fusion 142° - 143° nous amène au produit pur, ce que confirme notre analyse:

ANALYSE :

S. P., 0,1384; AgBr, 0,1006.

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OBr}$, Br = 30,89 %

Trouvé Br = 30,93 %

De même que le bromofluorène, la bromofluorénone est très difficile à débarrasser de la dibromofluorénone qui l'accompagne, et on n'y arrive que par des cristallisations très soignées. Nous avons remarqué — et cela paraît évident *a priori* — que la quantité de dibromofluorénone est d'autant plus grande que le point de fusion du dérivé monobromé employé à l'oxydation est plus bas. Quand on oxyde un dérivé monobromé moins pur, on enlève la majeure partie de dibromofluorénone par cristallisations fractionnées dans l'acide acétique. On essore les cristaux primitivement déposés avant que tout le produit ne soit cristallisé et dans le filtrat reste la monobromofluorénone qu'on continue à purifier par cristallisations dans le même solvant.

Nous donnons ci-dessous un tableau de solubilités de ces deux cétones, dans l'acide acétique cristallisable, à diverses températures.

	100°	50°	30°
Monobromofluorénone.....	10 %	4 %	2 %
Dibromofluorénone.....	2,5 %	1 %	0,5 %

Par oxydation du dérivé monobromé synthétique F. 111,5°, nous obtenons la 2-monobromofluorénone fusible à 142°-143° identique à celle obtenue à partir du 2-bromofluorène de bromuration directe.

Mais étant donnée la différence de point de fusion entre notre 2-bromofluorénone 142°-143° et celle de Schmidt et Bauer 134°, nous n'avons pas pu conclure à l'identité de ces produits.

Mais, nous avons un moyen très simple pour résoudre cette question, c'est de passer à l'oxime.

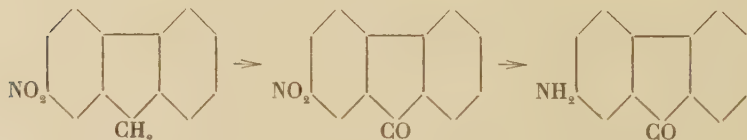
Si les cétones sont identiques, nous devons obtenir la même oxime que celle de Schmidt et Bauer préparée à partir de la cétone $f = 134^\circ$ et qui fond à 194°-195°.

Oxime de la 2-bromofluorénone. — 0,25 gr. de notre bromofluorénone et 0,25 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sont chauffés avec 20 cc. d'alcool à 95° et la solution est abandonnée à la cristallisation. Le produit de cristallisation, essoré et séché, fond à 194°-195°, donc au même point que celui des savants allemands Schmidt et Bauer.

Pour apporter plus de certitude dans notre recherche, nous passerons aux dérivés les plus proches, pour retomber sur des composés de constitution déjà connue.

c) AMINOFLUORENONE.

Mode opératoire. — 1,8 gr. de 2-bromofluorénone et 25 cc. de NH_4OH à 22 % sont chauffés pendant 25 heures environ à 200° dans un tube scellé en présence de Cu^2Cl^2 (1). Nous obtenons un produit rouge que nous dissolvons dans l'éther. Par HCl à 10 %, nous précipitons un chlorhydrate jaune qui, essoré, est décomposé par NH_4OH . L'amine libre obtenue est recristallisée dans l'alcool. On obtient des aiguilles rouges violettes fusibles à 156° de 2-aminofluorénone déjà obtenue par Diels (2). Le groupe aminé se trouve en 2 puisque Diels obtient la 2-aminofluorénone par oxydation du 2-nitrofluorène et réduction du groupe nitré en aminé.



(1) D. R. P., 20.4951 *Fdl*, t. IX, p. 116.

Il est curieux de noter que, dans cette réaction, le groupement cétonique n'est pas attaqué par NH_3 . Mais ce résultat est à rapprocher de celui observé par les chimistes de la Badisch-Anilin und Soda Fabrik, *D.R.P. Friedländer* t. XI, 693, n° 269194 et 220579, puis 222206 *Friedländer*, t. X, p. 622. En condensant la dibromofluorénone (il est à présumer que c'est la 2-7- qui était employée) avec l'aminoanthraquinone, les 2 atomes d'halogène s'éliminent pour donner deux fonctions amines secondaires alors que le groupe cétonique reste inaltéré.

(2) *Berichte* 1901, t. 34, p. 1764.

La constitution du 2-nitrofluorène fut établie par Strassbourger comme nous l'avons vu page 11.

d) AMINOFLUORENOL.

Par réduction du groupement cétonique de la 2-aminofluorénone par la poudre de zinc et NH^3 en milieu alcoolique, nous obtenons le 2-aminofluorénol fondant à 196° , encore identique à celui de Diels.

e) BROMOFLUORENOL.

J. Schmidt et Karl Bauer (1) prétendaient obtenir ce corps par saponification du dérivé acétylé correspondant et ils le décrivent comme fusible à 100° - 102° (non analysé).

Nous avons préparé ce 2-bromofluorénol par hydrogénation de la 2-bromofluorénone, mais nous avons trouvé 129° - 130° comme point de fusion.

Mode opératoire.—5,4 gr. de 2-bromofluorénone f 142° dissous dans 160 cc. d'alcool sont chauffés avec 20 gr. de poudre de zinc et 30 cc. de NH^4OH à 22 % pendant une heure. On filtre à chaud et à la solution incolore, on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'elle devienne trouble et on laisse cristalliser. De fines aiguilles blanches se déposent, qui, essorées et séchées, fondent à 129° - 130° .

ANALYSE :

S. P., 0,1115 AgBr, 0,0791.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{OBr}$, Br = 30,65 %

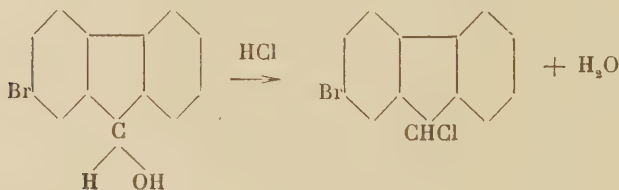
Trouvé Br = 30,20 %

(1) *Berichte* 1905, t. 38, p. 3751.

Mais en acétylant ce dérivé, nous obtenons l'acétyl-2-bromofluorénol fusible à 72°-73° comme celui qui servit à J. Schmidt et K. Bauer à la préparation du 2-bromofluorénol.

De plus, en regardant leur mode opératoire pour la préparation du 2-bromofluorénol, lequel consistait à saponifier le dérivé acétylé correspondant par HCl concentré, nous concevons qu'ils ont dû obtenir son éther chlorhydrique, puisque le chauffage des 9-fluorénols avec les acides halogénés constitue une excellente méthode de préparation des 9-halogénofluorènes (1).

Ether chlorhydrique du 2-bromofluorénol. — En effet, en chauffant le 2-bromofluorénol $f = 130^\circ$ avec HCl concentré, nous obtenons un produit qui, recristallisé dans l'alcool dilué, fond à 100°-102° comme le pseudo-fluorénol bromé des auteurs allemands.



ANALYSE :

S. P., 0.0530; AgBr + AgCl, trouvé 0,0634 gr.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{BrCl}$, AgBr + AgCl 0.0634 gr.

Les résultats obtenus sont, pensons-nous, suffisants pour que nous puissions affirmer que le Br occupe la position 2 dans l'un des noyaux benzéniques du fluorène.

(1) *Klieg Berichte*, 1910, t. 43, p. 2494.

Pour terminer ce chapitre, nous donnons ci-dessous un tableau des dérivés par nous préparés, en comparant les constantes que nous avons obtenues avec celles données par les auteurs précités.

	CONSTANTES OBSERVÉES	CONSTANTES PRÉCÉDENTES
2-bromofluorène	444,5°	401°-402°
2-bromofluorénone	142°-143°	104°-134°
Oxime de la 2-bromofluorénone	194°-195°	194°-195°
2-bromofluorénol	129°-130°	
2-bromofluorénol dér. acétylé	70°-72°	70°-72°
2-bromofluorénol éther chlorhyd	100°-101°	
2-aminofluorène	126°	126°
2-aminofluorénone	136°	136°
2 aminofluorénol	196°	196°

Appendice. — Il est curieux de signaler que A. Claus et M. Erler (1), puis Goldschmiedt et F. Schranzhofer (2) obtinrent une monobromofluorénone F. 122° par distillation avec la chaux de l'acide monobromodiphényldicarbonique 235°-236° alors que l'acide monobromodiphényldicarbonique de Schmidt et Junghans (3), fusible à 238°-239° dérivant de la 2-bromophénanthrènequinone (probablement identique à celui de Claus et Erler puisque les points de fusion sont très proches), donne la 2-bromofluorénone 134°, alors qu'elle devrait donner la même cétone que celle de Claus et Erler F. 122°.

Nous pensons que ces deux cétones n'ont pas été suffisamment purifiées pour atteindre la limite à laquelle nous sommes arrivés de 142°-143°.

(1) *Berichte* 1886, t. 19, p. 3149.

(2) *Monatshefte* 1895, t. 16, p. 821.

(3) *Berichte*, 1904, t. 37, p. 3566.

II. — DIBROMURATION DU FLUORÈNE

Historique.

En 1876, Barbier (1) obtint un dibromofluorène fusible à 166° - 167° par bromuration du fluorène dissous dans le sulfure de carbone.

En 1878, R. Fittig et A. Schmitz (2) le préparèrent de la même façon, mais donnent 162° - 163° comme point de fusion.

Les deux dibromofluorènes cristallisent sous deux formes différentes, et les cristaux de Barbier sont jaunes, tandis que ceux de Fittig et Schmitz sont incolores.

De plus Fittig et Schmitz ont réussi à transformer par recristallisation, toujours dans le sulfure de carbone, les cristaux de Barbier en forme observée par eux et ils conclurent finalement que cette dimorphie est très probablement due à une impureté.

En 1883, W. R. Hodgkinson et F. E. Matthews (3) firent un dibromofluorène fusible à 165° par action du brome sur le fluorène dissous dans le chloroforme.

En 1896, C. Graebe et B. von Mantz (4) retrouvèrent le dibromofluorène de Barbier par action du brome sur le fluorène fondu.

(1) *Annales de Ch. et de Phys.* 5, t. 7, p. 479.

(2) *Liebig Ann.*, 1878, t. 193, p. 137.

(3) *Chemical Soc.*, 1883, t. 43, p. 164.

(4) *Liebig Ann.*, 1896, t. 290, p. 239.

En 1904, A. Werner et A. Egger (1) préparèrent le dibromofluorène de Fittig et Schmitz pour le comparer au pseudodibromophénanthrène de Zetter. Ils l'indiquent fusible à 164° et identique au dérivé jusqu'alors considéré comme phénanthrénique.

Enfin, en 1905, J. Schmidt et K. Bauer (2), vingt-neuf ans après la découverte du dibromofluorène de Barbier, ont déterminé les positions des deux atomes de brome. Ils oxydèrent le dibromofluorène de Fittig et Schmitz et ils obtinrent la 2-7-dibromofluorénone fusible à 202° , parfaitement identique à celle obtenue à partir de la 2-7-dibromophénanthrènequinone. La position des deux atomes de brome dans cette dibromophénanthrènequinone fut établie par Schmidt et Junghans, comme nous le verrons bientôt. Les atomes de Br sont eux aussi en 2 et 7.

Amé Pictet et Louis Ramseyer (3) en 1911 préparèrent le 2-7-dibromofluorène de Barbier par action du Br, dilué de CS_2 , sur le fluorène dissous dans le même solvant.

En 1915, Hakan Sandquist (4) trouva par bromuration du phénanthrène le 2-7-dibromofluorène fusible à 163° .

En 1920, A. Sieglitz (5) obtint encore le 2-7-dibromofluorène fusible à 164° par bromuration du fluorène dissous dans le chloroforme. Il l'identifie en le transformant en 2-7-dibromofluorénone F. 198° .

(1) *Berichte* 1904, t. 37, p. 3029.

(2) *Berichte* 1905, t. 38, p. 3764.

(3) *Berichte* 1911, t. 44, p. 2491.

(4) *Berichte* 1915, t. 48, p. 1147.

(5) *Berichte* 1920, t. 53, p. 1236.

Dibromofluorène et dérivés

a) DIBROMOFLUORENE

Mode opératoire. — 42 gr. de fluorène sont dissous dans 500 gr. de tétrachlorure de carbone (1) On refroidit par de la glace et on maintient la température à 0°-3°. Puis on laisse tomber goutte à goutte 80 gr. de brome dans la solution en agitant énergiquement. On laisse reposer environ 12 heures. On chasse le tétrachlorure de carbone, et on reprend le résidu obtenu par l'alcool à 95 %. Mais le produit se dissout difficilement et la plus grande partie reste dans le ballon.

La solution alcoolique abandonnée à la cristallisation nous a fourni un produit fusible vers 100°.

Le résidu dans le ballon fond vers 150°. Nous le reprenons par le sulfure de carbone qui le dissout complètement. Les cristaux déposés fondent à 160° et, par recristallisations dans le même solvant, nous arrivons à 162°-163° (non corr. pris au bain de mercure).

Le dibromofluorène se présente sous forme de larges lamelles très bien formées.

Le produit fusible à 100° est un mélange de mono et de dibromofluorène et on arrive à les séparer par cristallisations dans le sulfure de carbone.

(1) Nous avons utilisé ce solvant tout aussi avantageux que le chloroforme et bien meilleur marché.

b) DIBROMOFLUORENONE

La synthèse de la 2-7-dibromofluorénone F. 197°-198°



ou 202° suivant les auteurs a été faite par trois voies différentes.

La plus ancienne remonte à W. R. Hodgkinson et F. E. Matthews (1), puis Holm (2) qui l'obtinrent par oxydation du dibromofluorène préparé par bromuration directe du fluorène.

Ensuite Goldschmiedt et Schranzhofer (3) par cyclisation de l'acide dibromodiphényldicarbonique F. 245°-246° de Claus et Erler (4) arrivèrent à cette même cétone.

En 1904, Werner et Egger (5) en rééditèrent la syn-

(1) *Chemical Soc.*, 1883, t. 43, p. 165.

(2) *Berichte* 1883, t. 16, p. 1081.

A côté de la dibromofluorénone (fusion 198°), Holm a préparé une dibromofluorénone (f. à 142°5), par oxydation du même dibromofluorène mais en employant la quantité théorique de CrO³. La même cétone (p. f. 142,5°) a été préparée encore par C. Graebe et B. von Mantz puis par Goldschmiedt et Schranzhofer. Ces derniers arrivèrent à en séparer par cristallisation la 2-7-dibromofluorénone 107° et un autre produit fusible entre 136° et 146°.

(3) *Monatshefte* 1896, t. 16, p. 821.

(4) *Berichte* 1886, t. 19, p. 3149, Claus et Erler décrivent la dibromodiphényllénecétone par eux obtenue fusible à 133°. Une faible partie du produit fusible a été retrouvé dans les eaux-mères par Goldschmiedt et Schranzhofer qui n'ont pu en établir la nature.

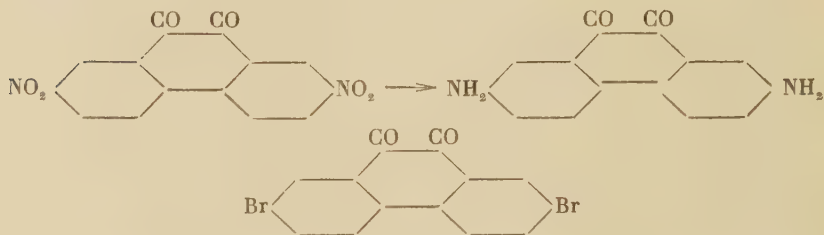
(5) *Berichte* 1904, t. 37, p. 3029.

thèse par oxydation du pseudo β dibromophénanthrène p. f. 162°-163°.

Enfin, J. Schmidt et Karl Bauer (1) la préparèrent par ébullition de la dibromophénanthrènequinone avec une solution de KOH.

La constitution de cette dibromofluorénone a été établie par Schmidt et Bauer en se basant sur la formule de la dibromophénanthrènequinone démontrée par Schmidt et Junghans (2).

En effet, la dibromophénanthrènequinone F. 323° peut être obtenue par réduction de la dinitrophénanthrènequinone F. 301°-303°,



remplacement des groupes aminogènes par deux atomes de brome suivant la réaction de Sandmeyer.

Les atomes de brome sont donc à la place des groupes nitrés.

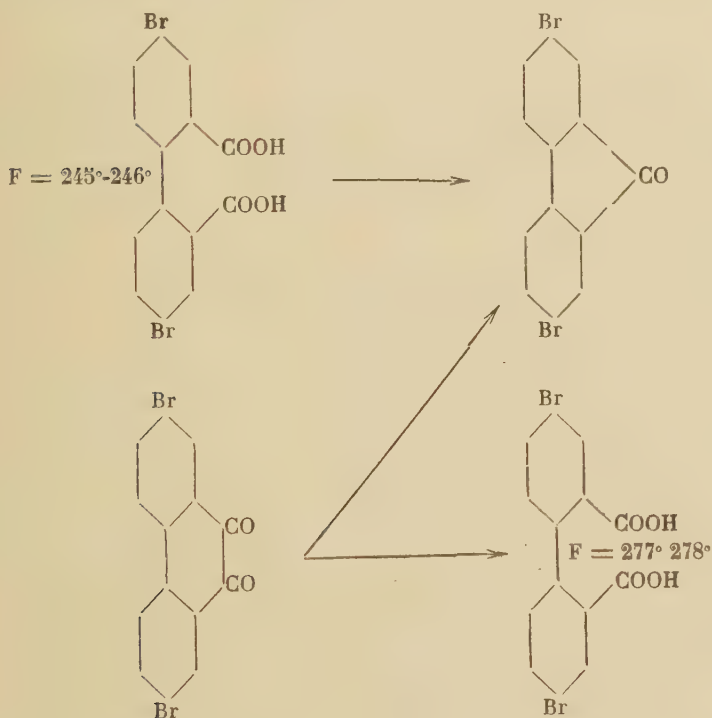
Or la position de ces groupes nitrés dans la dinitrophénanthrènequinone a été établie par Schultz. (Voir page 12).

(1) *Berichte* 1905, t. 38, p. 3753.

(2) *Berichte* 1904, t. 37, p. 3569. Notons dès maintenant que Schmidt et Junghans arrivent à un acide dibromodiphényldicarbonique fusible à 277°-278° par oxydation au moyen du $K^2Cr^2O^7$ et de H^2SO^4 de la dibromophénanthrènequinone et nous reviendrons bientôt sur cette divergence entre les points de fusion des acides de Claus et Erler puis de Schmidt et Junghans.

Donc cette dibromofluorénone doit être considérée comme 2-7.

Mais, chose curieuse, l'acide dibromodiphényldicarbo-
nique préparé par Schmidt et Junghans est décrit fusible
à 277°-278° alors que celui obtenu par Claus et Erler
fond à 245°-246° et ce point est aussi donné par Golds-
chmiedt et Schranzhofer. Or ces acides devraient être
identiques puisque d'une part Goldschmiedt et Schranz-
hofer ont obtenu la dibromofluorénone 2-7 à partir de
l'acide de Claus et Erler et que cette dibromofluorénone
provient de la dégradation de la dibromo-2-7-phénan-
thrènequinone :



Cette dibromophénanthrènequinone devrait donc fournir par oxydation l'acide dibromodiphényldicarbonique identique à celui de Claus et Erler.

Peut-être y a-t-il là une isomérisie de position, analogue à celle invoquée pour l'acide dinitrodiphényldicarbonique par Schmidt et Kämpf (1) et antérieurement par Schultz pour les acides diphényldicarbonique et diaminodiphényldicarbonique.

Quoi qu'il en soit, dans le lexicon de Richter 1911, l'acide de Claus et Erler est décrit avec un point d'interrogation pour la position des deux atomes de brome.

Or, en réalité, cette position est bien déterminée par la transformation en 2-7-dibromofluorénone, identifiée par ses dérivés avec la dibromofluorénone de Schmidt et Bauer.

Il y aurait lieu de reprendre la préparation, par les deux méthodes de ces deux acides, pour comparer leurs propriétés et vérifier éventuellement leur identité.

Préparation de la dibromofluorénone

Mode opératoire. — 1,5 gr. de dibromofluorène p. f. 162°-163° est dissous dans 50 gr. d'acide acétique; après avoir ajouté 1 gr. de $\text{Na}^+\text{Cr}^{+6}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on chauffe à l'ébullition pendant une heure et demie. On verse dans l'eau et on lave le produit essoré. Le produit sec est dissous dans l'acide acétique chaud et abandonné à la cristallisation. Au refroidissement, des aiguilles jaunes soyeuses se déposent, fusibles à 197°-198°.

(1) *Berichte* 1903, t. 36, p. 3743.

c) DIBROMOFLUORENOL.

Le 2-7-dibromofluorénol fusible à 168° a été préparé en 1922 par Sieglitz et H. Jassoy (1) par réduction de la 2-7-dibromofluorénone. A cet effet, les auteurs réduisent la dibromofluorénone par l'aluminium amalgamé, dans l'éther humide.

Nous avons également préparé le 2-7-dibromofluorénol par réduction de la 2-7-dibromofluorénone, mais en opérant en milieu ammoniacalcoolique et en employant comme réducteur la poudre de zinc.

Mode opératoire. — 1,2 gr. de 2-7-dibromofluorénone 197° - 198° est dissous dans 100 cc. d'alcool à 95 %. On ajoute 20 cc. de NH^4OH à 22 % et 5 gr. de poudre de zinc et on chauffe au bain-marie pendant une heure. On essore et on laisse cristalliser le filtrat en ajoutant un peu d'eau à la solution. Au refroidissement le dibromofluorénol précipite sous forme d'aiguilles incolores. Leur point de fusion est fixé après recristallisation dans l'alcool à 168° (pris au bain de mercure).

ANALYSE :

S. P., 0,1115; AgBr, 0,1227.

Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{OBr}^2$, Br = 47,06 %

Trouvé Br = 46,83 %

Action de HCl concentré sur le 2-7-dibromofluorénol.
— 0,3 gr. de 2-7-dibromofluorénol sont chauffés avec

(1) *Berichte* 1922, t. 55, p. 2632-2640.

40 cc. de HCl concentré environ une heure, puis on recristallise le produit obtenu dans l'alcool. Les cristaux fondent à 154°-155°.

ANALYSE :

S. P., 0,0724; AgBr + AgCl, 0,1015.

Calculé pour $C^{12}H^7Br^2Cl$, AgBr + AgCl = 0,1054

Mais on constate que le 2-7-dibromofluorénol n'est pas complètement étherifié parce que dans les eaux-mères on retrouve la moitié du 2-7-dibromofluorénol non attaqué.

CHAPITRE II

NITRATION DU 2-BROMOFLUORÈNE

Bien que la position 2 se trouve déjà occupée par le brome, l'introduction du groupe nitro dans la molécule du 2-bromofluorène se fait tout à fait facilement.

Cela prouve une fois de plus que la molécule du fluorène possède deux atomes d'hydrogène très facilement substituables.

Nous l'avons déjà vu dans la bromuration et ce fait a été signalé auparavant par MM. Courtot et Geoffroy (1) dans la sulfonation suivie de nitration du fluorène. Ce sont les hydrogènes en 2 et 7 qui se trouvent remplacés.

Il en est de même pour la binitration étudiée par Schultz (2) et pour la bichloruration démontrée par Sieglitz (3).

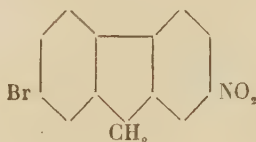
A priori nous pouvons donc nous attendre à obtenir

(1) C. R. 1925, t. 180, p. 1666.

(2) *Liebig An.*, 1880, t. 203, p. 99.

(3) *Berichte* 1921, t. 54, p. 2073.

le 2-bromo-7-nitrofluorène étant donné le caractère négatif commun des groupes sulfonique et nitré



Bromonitrofluorène et dérivés

a) BROMONITROFLUORENE.

Mode opératoire. — 8 gr. de 2-bromofluorène et 80 gr. d'acide acétique cristallisable sont chauffés au bain-marie jusqu'à dissolution complète du dérivé bromé. On laisse refroidir et au moment où le bromofluorène commence à cristalliser (vers 60°), on ajoute goutte à goutte 7 gr. de HNO³ à 62 %, puis on chauffe vers 80° environ. Le 2-bromonitrofluorène précipite sous forme d'aiguilles jaunes pâles. Le dérivé nitré recristallisé une fois dans le benzène bouillant, se présente tout à fait pur en aiguilles jaunes verdâtres fondant à 236°. Par cristallisations successives, le point de fusion ne change pas. Le rendement, suivant la quantité de dibromofluorène contenu dans le 2-bromofluorène, oscille entre 75 % et 85 % en 2-bromonitrofluorène.

ANALYSE :

Dosage C et H.

S. P., 0,2999; CO² = 0,5903; H²O = 0,0704.

Calculé pour C¹³H⁸BrNO², C = 53,79 %, H = 2,76 %

Trouvé C = 53,68 %, H = 2,63 %

Dosage de N :

S. P., 0,2530; Ncc = 10,4; t = 12°; P = 740 mm.; t₂ = 11°

Calculé pour C¹³H⁸BrNO², N = 4,83 %

Trouvé N = 4,72 %

Dosage du Br :

S. P., 0,2367; AgBr, 0,1549

Calculé pour C¹³H⁸BrNO², Br = 27,59 %

Trouvé Br = 27,84 %

Solubilité :

1 gr. de 2-bromonitrofluorène est insoluble dans 400 gr. d'alcool

— — — soluble dans 320 gr. de benzène

— — — — 280 gr. de chloroforme

A la température de 18°.

Il est intéressant de noter que la séparation du monobromofluorène d'avec le dibromo, si difficile à effectuer par cristallisations, se réalise très facilement au moyen de ce bromonitrofluorène. En effet, l'acide nitrique est sans action sur le dérivé dibromé, dans le mode opératoire précédent.

b) BROMOAMINOFLUORENE.

De même que pour le 2-nitrofluorène, la réduction du 2-bromonitrofluorène s'effectue très facilement avec la poudre de zinc et NH³ en milieu alcoolique.

Mode opératoire. — 15 gr. de 2-bromonitrofluorène sont dissous dans 450 cc. d'alcool à 95 %, on ajoute 50 gr. de poudre de zinc et 70 cc. de NH⁴OH à 22 % et on chauffe au bain-marie. Après une heure de chauffage, la solution primitivement jaune devient incolore, indice de

la fin de la réduction. On essore à chaud et à la solution limpide on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'elle devienne trouble et on laisse cristalliser. Au refroidissement se déposent des paillettes blanches qui, recristallisées deux fois dans l'alcool dilué, fondent à 146°.

Il semble que l'atome de Br apporte une plus grande stabilité chimique à la molécule, elle paraît s'altérer moins facilement à la lumière que le dérivé non halogène.

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,1778; Ncc, 7,9; $t_1 = 12^\circ$; P = 740,5 mm.; $t_2 = 11^\circ$
Calculé pour $C^{12}H^{10}BrN$, N = 5,38 %
Trouvé N = 5,10 %

Dosage du Br :

S. P., 0,2251; AgBr, 0,1609
Calculé pour $C^{12}H^{10}BrN$, Br = 30,71 %
Trouvé Br = 30,42 %

Cryoscopie dans le benzène :

S. P., 0,4697; dissolvant, 43,685; abaissement, 0,21°
Poids moléculaire : Calculé, 260; trouvé, 260

Solubilité :

1 gr. de 2-bromoaminofluorène est soluble dans 100 gr. d'alcool
— — — — 35 gr. de benzène
— — — — 25 gr. de chloroforme
A la température de 18°.

Chlorhydrate de 2-bromoaminofluorène. — Pour obtenir le chlorhydrate de 2-bromoaminofluorène, nous avons dissous ce dernier dans l'éther et par addition de HCl à

10 % nous précipitons le chlorhydrate. Il se présente sous forme cristalline blanche. On l'essore et on le sèche.

ANALYSE :

S. P., 0,1513 gr.; NaOH : 0,1 N = 5,05 cc.

Calculé pour $C^{10}H^9NBrCl$, HCl = 12,31 %

Trouvé HCl = 12,22 %

c) BROMONITROFLUORENONE.

Une bromonitrofluorénone a été déjà préparée par J. Schmidt et Karl Bauer (1); elle est décrite comme la 2-bromo-7-nitrofluorénone et fond à 230°. Ces auteurs l'ont obtenue à partir de la 2-bromo-7-nitrophénanthrène-quinone sans qu'ils aient publié jusqu'à ce jour la démonstration de la position des groupes Br et NO² comme ils avaient promis de le faire.

Nous avons préparé la même cétone mais par une autre méthode et, pour compléter leur travail, nous avons établi la position du substituant NO² comme nous le verrons plus loin.

Mode opératoire. — 28 gr. de 2-bromonitrofluorène sont dissous dans 500 gr. d'acide acétique et chauffés à l'ébullition. On ajoute par petites portions 50 gr. de Na²Cr²O⁷.2H²O et après environ une heure de chauffage, l'oxydation est terminée.

La 2-bromonitrofluorénone précipite au refroidissement et, recristallisée dans l'acide acétique, on l'obtient sous forme d'aiguilles jaunes fusibles au même point

(1) Berichte 1905, t. 38, p. 3755.

que la 2-bromo-7-nitrofluorénone de Schmidt et Bauer, c'est-à-dire à 230°.

ANALYSE :

Dosage de C et H :

S. P., 0,2936; $\text{CO}^2 = 0,5519$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0494$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^2\text{BrN}$, C = 51,33 %, H = 1,97 %

Trouvé C = 51,26 %, H = 1,88 %

Dosage de N :

S. P., 0,2106; $\text{Ncc} = 8,6$; $t_1 = 13^\circ$; P = 743,5 mm.; $t_2 = 11^\circ$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^2\text{BrN}$, N = 4,60 %

Trouvé N = 4,69 %

Dosage du Br :

S. P., 0,1914; AgBr, 0,1192

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{O}^2\text{BrN}$, Br = 26,32 %

Trouvé Br = 26,50 %

Solubilité :

1 gr. de 2-bromonitrofluorénone est insoluble dans 400 gr. d'alcool

— — — soluble dans 500 gr. de benzène

— — — — 230 gr. de chloroforme

A la température de 18°.

Oxime de la 2-bromonitrofluorénone. — 0,2 gr. de 2-bromonitrofluorénone F. 230° sont chauffés avec 0,2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 20 cc. d'alcool. Au refroidissement, l'oxime cristallise sous forme d'aiguilles jaunes. Ces aiguilles essorées et séchées fondent à 249°. Une oxime de même point de fusion a été également obtenue par J. Schmidt et K. Bauer, sans que nous ayons fait de comparaison directe, il est fort probable que notre 2-bromonitrofluorénone est identique à celle de ces auteurs.

Réduction de la 2-bromonitrofluorénone

Si nous employons des réducteurs doux tels que H^2S en milieu ammoniacal, la réduction est partielle et c'est le groupe NO^2 qui se transforme en NH^2 tandis que la fonction cétonique reste inattaquée. Mais si nous remplaçons H^2S par la poudre de zinc, la fonction cétonique est également réduite. Nous obtenons donc la 2-bromoamino-fluorénone par réduction partielle et le 2-bromoamino-fluorénol par réduction complète.

d) BROMOAMINOFLUORENONE.

Mode opératoire. — 12,5 gr. de nitrobromofluorénone sont dissous dans 500 cc. d'alcool à 95 %. On ajoute 60 cc. de NH^4OH à 22 % et on chauffe au bain-marie en faisant passer un courant de H^2S dans la solution. La couleur de la solution, primitivement jaune, vire rapidement au rouge au fur et à mesure que la réduction progresse. Après une heure et demie environ, la réduction est terminée.

Au refroidissement, la 2-bromoaminofluorénone précipite sous forme d'aiguilles rouges qui, recristallisées dans l'alcool dilué, fondent à 233° - 234° .

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,2288; $\text{Ncc} = 10,6$; $t_1 = 20^\circ$; $P = 738$ mm.; $t_2 = 19^\circ$

Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^9\text{OBrN}$, $\text{N} = 5,11$ %

Trouvé $\text{N} = 5,10$ %

Dosage du Br :

S. P., 0,0958; AgBr , 0,0654

Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^9\text{OBrN}$, $\text{Br} = 29,19$ %

Trouvé $\text{Br} = 29,05$ %

Solubilité :

1 gr. de 2-bromoaminofluorénone est insoluble dans 400 gr. d'alcool
— — — — 350 gr. de benzène
— — — — 480 gr. de chloroforme
A la température de 18°.

Alors que l'aminofluorénone est violette, la couleur des aiguilles de l'aminobromofluorénone est nettement plus rouge. L'atome de brome manifeste ici aussi une action hypsochrome comme dans le cas de l'indigo. Quand on passe à la pourpre antique, la nuance rétrograde vers le rouge.

Chlorhydrate de la 2-bromoaminofluorénone. — Nous l'avons préparé de la même façon que le chlorhydrate du 2-bromoaminofluorène, c'est-à-dire par précipitation de la solution étherée de 2-bromoaminofluorénone par de l'HCl à 10 %. On obtient un chlorhydrate jaune que l'on essore et sèche dans le siccateur à vide.

ANALYSE :

S. P., 0,1395; NaOH, 0,1, N = 4,45 cc.

Calculé pour $C^{12}H^9OBrClN$, HCl = 11,75 %

Trouvé HCl = 11,63 %

e) BROMOAMINOFLUORENOL.

Mode opératoire. — 15 gr. de 2-bromonitrofluorénone sont dissous dans 450 cc. d'alcool à 95 % au bain-marie. A la solution on ajoute 50 gr. de poudre de zinc et 70 cc. de NH^4OH à 22 % et on chauffe. Au bout de quelques minutes, la solution devient rouge, ce qui indique que c'est le groupement NO^2 qui se trouve attaqué en premier

lieu. Puis, en continuant à chauffer, la solution devient incolore. On essore rapidement et on précipite par l'eau. Le 2-bromoaminofluorénol se dépose sous forme de flocons blancs jaunâtres, mais dont la couleur passe rapidement au jaune orangé sous l'action de l'air et de la lumière. Le corps purifié en passant par le chlorhydrate et recristallisé dans l'alcool dilué fond à 186° - 187° (pris au bain de mercure). Il se présente alors sous forme d'aiguilles blanches qui brunissent à l'air.

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,1745; Ncc., 7,75; $t_1 = 21^{\circ}$; P = 742,5 mm.; $t_2 = 18^{\circ}$

Calculé pour $C^{13}H^{10}OBrN$, N = 5,07 %

Trouvé N = 4,91 %

Dosage du Br :

S. P., 0,1279 AgBr, 0,0866

Calculé pour $C^{13}H^{10}OBrN$, Br = 28,98 %

Trouvé Br = 28,81 %

Solubilité :

1 gr. de 2-bromoaminofluorénol est soluble dans 240 gr. d'alcool

— — — insoluble dans 450 gr. de benzène

— — — 760 gr. de chloroforme

A la température de 18° .

Chlorhydrate du 2-bromoaminofluorénol. — On l'obtient par précipitation de la solution étherée par HCl à 10 %. Il se présente sous la forme cristalline blanche légèrement jaunâtre. On essore et on sèche sous siccateur.

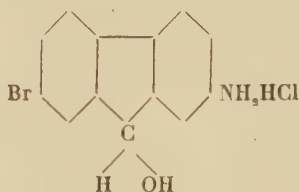
ANALYSE :

S. P., 0,2371; NaOH, 0,1 N = 7,55 cc.

Calculé pour $C^{13}H^{10}OBrClN$, HCl = 11,68 %

Trouvé HCl = 11,61 %

Action de HCl concentré sur le 2-bromoaminofluorénol. — L'éthérification du 2-bromoaminofluorénol est encore plus difficile que dans le cas du dibromofluorénol. Cela tient sans doute à ce que nous avons d'abord formation de chlorhydrate d'amine, par action de HCl et si nous regardons alors la molécule du chlorhydrate de 2-bromoaminofluorénol,

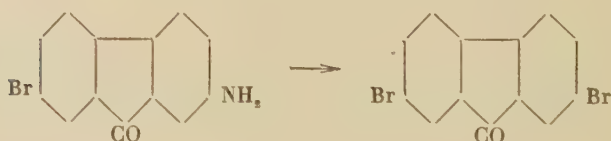


nous concevons que l'empêchement stérique doive y jouer un rôle important.

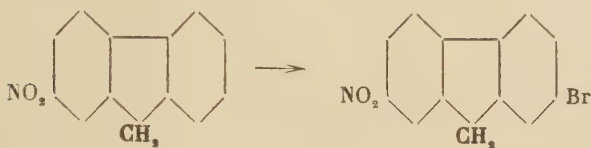
Démonstration de la position du groupe NO_2 dans le 2-bromonitrofluorène et ses dérivés

Deux méthodes tout à fait indépendantes nous ont permis de fixer la position du NO_2 dans nos dérivés.

I. — Passage de la 2-bromoaminofluorénone à la 2-7-dibromofluorénone.



II. — Bromuration du 2-nitrofluorène en 2-nitro-7-bromofluorène :



identique au produit de nitration du 2-bromofluorène.

Première méthode.

Nous avons montré dans le chapitre de la dibromofluorénone comment les positions 2-7 ont été établies (page 26) et ayant considéré cette démonstration comme tout à fait rigoureuse, nous avons essayé de passer de la 2-bromo-7-aminofluorénone à la 2-7-dibromofluorénone.

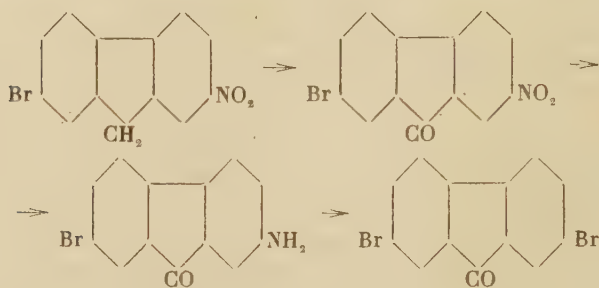
Nous sommes partis du 2-bromonitrofluorène et nous supposons que la position des substituants n'a pas changé au cours des réactions effectuées : transformation du 2-bromonitrofluorène en 2-bromoaminofluorénone.

Cette 2-bromoaminofluorénone fut transformée en chlorhydrate et diazotée et en appliquant la réaction de Sandmeyer, nous avons introduit l'atome de brome à la place du groupe aminogène.

Mode opératoire. — 0,35 gr. de 2-bromoaminofluorénone ont été empâtés avec 5 cc. de H^2SO^4 à 10 % et 15 cc. d'eau au bain-marie. On refroidit et on diazote avec 0,11 gr. de NaNO^2 . Le diazo formé est versé sur le Cu^2Br^2 dans l'eau à l'ébullition. La décomposition terminée, on essore le dérivé obtenu et on le lave à $\text{NH}'\text{OH}$ à 22 %. Le pro-

duit recristallisé une fois dans l'acide acétique fond à 197° et mélangé à la 2-7-dibromofluorénone (de bromuration directe) ne donne pas de dépression du point de fusion.

Or comme cette 2-7-dibromofluorénone a été obtenue à partir du 2-bromonitrofluorène, le groupe NO² se trouve en 7 et notre 2-bromofluorène nitré est bien le



2-bromo-7-nitrofluorène.

Deuxième méthode.

Synthèse du 2-bromo-7-nitrofluorène à partir du 2-nitrofluorène.

Si par la bromuration du 2-nitrofluorène nous arrivons au 2-nitro-7-bromofluorène :



les positions 2-7 étant équivalentes, notre dérivé nitré et bromé est bien le 2-bromo-7-nitrofluorène.

Mode opératoire. — 10,5 gr. de 2-nitrofluorène sont dissous dans 250 gr. de chloroforme et on fait tomber goutte à goutte 8 gr. de brome dans la solution refroidie par de la glace. On agite énergiquement pendant trois heures en maintenant la température entre 0°-3°. On a laissé reposer environ 30 heures puis on a chassé le chloroforme. Le résidu est dissous dans le benzène et la solution est abandonnée à la cristallisation.

Les cristaux déposés fondent à 230° et après une nouvelle recristallisation à 236°.

Pour confirmer que ce produit est identique au 2-bromofluorène nous passons à la 2-bromo-7-nitrofluorénone.

En effet la cétone correspondante fond à 229° et son oxime à 249°.

Donc identité absolue entre le 2-bromo-7-nitrofluorène obtenu par nitration du 2-bromofluorène et celui préparé par bromuration du 2-nitrofluorène.

A côté du 2-bromo-7-nitrofluorène, nous retrouvons une grande partie de produit fusible à 143° qui doit être le 2-nitro-9-bromofluorène préparé ces derniers jours par A. Korczynski, G. Karłowska et L. Kierzek (1).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 4, t. 41, p. 70.

CHAPITRE III

CHLORURATION DU FLUORÈNE

Si nous consultons les mémoires relatifs aux dérivés chlorés du fluorène, nous nous apercevons qu'ils sont peu nombreux et jusqu'à 1925 le 2-chlorofluorène était un corps tout à fait inconnu.

La seule méthode qui existait pour la préparation du 2-chlorofluorène a été donnée par Geoffroy (1) en 1925 et nous avons donc repris cette préparation pour nous procurer la matière première, point de départ pour la synthèse des colorants.

I. — Monochlorofluorène et dérivés

Geoffroy diazote le 2-aminofluorène et remplace le groupe diazo par l'atome de chlore.

Nous partons de ce 2-chlorofluorène et, par oxydation, nous passons à la 2-chlorofluorénone préparée par le même auteur, mais à partir de la 2-aminofluorénone.

(1) Thèse de doctorat d'Université, Nancy, juin 1925.

Il était nécessaire d'assurer à nouveau le point de fusion de cette cétone, en la préparant par une autre voie, car elle était décrite depuis longtemps par différents auteurs avec des points de fusion variés.

a) MONOCHLOROFLUORENE.

Mode opératoire. — 10 gr. de 2-aminofluorène sont empâtés avec 40 cc. de HCl à 10 %; on tiédit au bain-marie et on laisse refroidir en malaxant énergiquement la pâte obtenue. Le chlorhydrate formé est diazoté à la température ordinaire avec 3,8 gr. de NaNO_2 dans 20 cc. d'eau. On verse le diazo dans un ballon contenant 14 gr. de Cu^2Cl^2 dans 70 cc. de HCl concentré. Puis on chauffe au bain-marie. On observe un dégagement gazeux et au bout de quelques minutes la masse devient brune foncée et se décolle des parois du ballon. La décomposition terminée, on essore le produit obtenu, on le lave à NH_4OH à 22 %, puis on le sèche. Le produit sec est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée à la soude à 5 % pour éliminer le 2-fluorénol éventuellement formé, puis à HCl à 10 % pour éliminer l'amine non transformée. Après avoir chassé l'éther, nous obtenons 9 gr. de produit brut fusible vers 80° , qui passe à la distillation vers 160° sous vide de 11 mm. de mercure (1). On obtient ainsi 5 gr. de produit, qui, recristallisé quatre fois dans l'alcool, fond à $96-97^\circ$ comme l'indique Geofroy.

(1) Nous ne donnons pas cette température comme point d'ébullition rigoureux; les produits accessoires éliminés par les cristallisations ultérieures ont pu l'abaisser dans une certaine mesure.

b) CHLOROFLUORENONE.

En 1895, G. Goldschmiedt et F. Schranzhofer (1) préparèrent une monochlorofluorénone fusible à 115° , par action du Cl sur la fluorénone, mais ils n'ont pu l'analyser faute de substance. Ils en firent la phénylhydrazone F., 139° - 141° , sur laquelle ils dosèrent l'azote.

En 1921, A. Sieglitz et J. Schatzkes (2) firent réagir le pentachlorure de phosphore sur la 2-nitrofluorénone et par hydrolyse du dérivé trichloré obtenu ils arrivèrent à la 2-chlorofluorénone fusible à 109° - 110° . Ils supposèrent être en présence de la cétone de Goldschmiedt et Schranzhofer, légèrement impure, mais n'apportèrent pas d'autre preuve d'identité.

En 1925, Geoffroy (3) prépara la 2-chlorofluorénone, en partant de la 2-aminofluorénone, par diazotation et remplacement du groupe diazo par l'atome de Cl. Mais son point de fusion était 123° et la phénylhydrazone fondait à 145° . Il expliqua les points de fusion plus élevés par la plus grande pureté de ses produits.

Pour confirmer les résultats obtenus par Geoffroy, nous avons préparé également la 2-chlorofluorénone, mais d'une autre façon, c'est-à-dire par oxydation du 2-chlorofluorène synthétique.

Mode opératoire. — 1 gr. de chlorofluorène est dissous dans 30 gr. d'acide acétique et on chauffe à l'ébullition en ajoutant 5 gr. de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Après une heure de

(1) *Monatshefte* 1895, t. 16, p. 809.

(2) *Berichte*, 1921, t. 54, p. 2073.

(3) Thèse de doctorat d'Université de Nancy, juin 1925.

chauffage, on verse dans l'eau et on essore le produit obtenu.

Par recristallisations dans l'alcool, nous arrivons aux aiguilles jaunes orangées, fusibles à 123°.

Phénylhydrazone de la 2-chlorofluorénone. — 0,1 gr. de 2-chlorofluorénone est chauffé avec 20 cc. d'alcool et 0,2 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine. Au refroidissement les aiguilles orangées se déposent fusibles à 145°.

Notre 2-chlorocétone se montre parfaitement identique à celle de Geoffroy.

c) CHLOROFLUORENOL.

Mode opératoire. — 0,6 gr. de 2-chlorofluorénone sont dissous dans 100 cc. d'alcool et chauffés au bain-marie. On ajoute 10 gr. de poudre de zinc et 20 cc. de NH_4OH à 22 %. Aussitôt la solution jaune devient incolore, indiquant que la réduction est presque instantanée. On essore et on laisse cristalliser la solution limpide diluée d'eau. Au refroidissement, des aiguilles blanches soyeuses se déposent fusibles à 142° (pris au bain de mercure).

ANALYSE :

S. P., 0,1828; AgCl, 0,1180

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}$, Cl = 16,38 %

Trouvé Cl = 15,97 %

Monochloruration directe du fluorène.

La préparation du 2-chlorofluorène à partir du 2-amino-fluorène étant assez laborieuse, nous avons cherché à

obtenir le 2-chlorofluorène d'une façon plus facile, c'est-à-dire par action du chlore sur le fluorène dissous dans le chloroforme. Les résultats conduisent au dérivé monochloré, difficile à débarrasser complètement de dérivé dichloré, avec un rendement d'environ 50 % de la théorie.

Mode opératoire. — 100 gr. de fluorène ont été dissous dans 500 gr. de chloroforme; on introduit la quantité théorique de chlore, plus un petit excès, dans la solution refroidie par de la glace. La réaction demande environ 18 heures. On laisse reposer pendant 12 heures, puis on chasse le chloroforme. Le produit obtenu est purifié par cristallisations dans l'alcool et les cristaux déposés (F., 86°) indiquent à l'analyse un excès de chlore de 3 % sur la quantité calculée pour le monochlorofluorène. Par cristallisations répétées dans l'alcool, nous n'avons pas eu de succès pour arriver à un corps monochloré plus pur et nous n'avons pas insisté pour une purification plus avancée, car nous avons constaté que ce degré de pureté suffisait pour une nitration ultérieure et ici encore le chloronitrofluorène est facile à purifier.

Mais il a fallu identifier la position du chlore dans notre monochlorofluorène. Etant donnée la différence de 10° entre le point de fusion du dérivé synthétique et du produit provenant de la chloruration directe, bien qu'on puisse considérer l'abaissement du point de fusion de ce dernier comme dû à la présence du dichlorofluorène, la possibilité d'un isomère n'était pas exclue.

Pour prouver que nous avons entre les mains des produits absolument identiques nous passerons aux dérivés du 2-chlorofluorène que nous avons préparés précédemment à partir du 2-chlorofluorène de Geoffroy.

Pour cela, nous oxydons notre chlorofluorène et isolons les cétones formées.

Oxydation du chlorofluorène de chloruration directe.

Mode opératoire. — 2 gr. de produit fusible à 86° sont dissous dans 50 gr. d'acide acétique et après avoir ajouté 10 gr. de $\text{Na}^{\circ}\text{Cr}^{\circ}\text{O}^{\circ} \cdot 2\text{H}^{\circ}\text{O}$, nous chauffons à l'ébullition pendant une heure. On laisse refroidir et on essore les cristaux déposés (Dépôt I). Les eaux-mères sont précipitées par l'eau et le dépôt est essoré (Dépôt II).

Les cristaux du premier dépôt fondent à 160° et par recristallisation dans l'acide acétique leur point de fusion s'élève à 185° . Le dosage de chlore nous indique une dichlorofluorénone.

Or, une dichlorocétone fusible à 185° a été obtenue par Schmidt par action du pentachlorure de P sur la 2-7-dinitrofluorénone.

Nous avons également préparé l'oxime de cette dichlorocétone; elle est fusible à 243° comme celle de Schmidt, ce qui nous permet de conclure à l'identité de ces deux produits.

A côté de cette dichlorocétone-2-7, nous trouvons toujours dans le dépôt I, un autre produit fusible vers 154° - 160° qui, analysé, donne des chiffres trop faibles pour la dichlorofluorénone et trop forts pour la monochlorofluorénone. C'est sans doute un mélange de di- et monochlorofluorénone.

Enfin, encore dans le dépôt I, nous trouvons une petite quantité de produit fusible à 115° .

Le dépôt II (obtenu par précipitation des eaux d'oxydation) fond, après une recristallisation dans l'alcool, à

105°. En poursuivant la purification, nous élevons le point de fusion jusqu'à 117° et nous ne pouvons poursuivre, faute de substance.

Nous faisons la phénylhydrazone dans les mêmes conditions que pour la 2-chlorofluorénone de Geoffroy et le dérivé obtenu fond à 145° donc il y a identité entre la 2-chlorofluorénone dérivée de la 2-aminofluorénone et la chlorofluorénone de chloruration directe.

Le monochlorofluorène obtenu par chloruration directe est le 2-chlorofluorène, souillé d'une petite quantité de 2-7-dichlorofluorène.

II. — Dichlorofluorène et dérivés

a) DICHLOROFLUORENE.

En 1883, W. R. Hodgkinson et F. E. Matthews (1) préparèrent un dichlorofluorène fusible à 128° par action du chlore sur le fluorène. Sans donner la démonstration de position des atomes de chlore, ils l'appellent α dichlorofluorène et placent les 2 atomes de chlore en 3 et 6. Par oxydation, ils arrivèrent à une dichlorofluorénone p. f. 158°, mais non analysée.

Ensuite, C. Graebe et B. von Mantz, en 1896, obtiennent un dichlorofluorène f. 120° qui, par oxydation, donne la dichlorofluorénone de Hodgkinson et Matthews. Ils conclurent à l'identité des deux produits.

(1) *Chemical Soc.* 1883, t. 43, p. 170.

(2) *Liebig Ann.*, 1896, t. 290, p. 245.

En 1921, A. Sieglitz et J. Schatzkes (1) démontrèrent d'une façon très élégante que le dichlorofluorène de Hodgkinson et Matthews n'est pas 3-6 mais 2-7. Ils réduisent à cet effet la 2-7-dichlorofluorénone de Schmidt et Wagner (dont la position des atomes d'halogène est bien déterminée comme nous allons le voir), par HI et le phosphore et obtiennent le dichlorofluorène 128°, préparé par Hodgkinson et Matthews par chloruration directe.

Dans l'oxydation du dichlorofluorène obtenu par le procédé de Hodgkinson et Matthews, Sieglitz et Schatzkes obtiennent suivant les conditions, une cétone fusible à 168° ou 182°-183°, sans qu'il y ait d'analyse publiée pour ces produits.

Nous avons observé les mêmes phénomènes dans l'oxydation du dichlorofluorène et avons également obtenu une cétone fusible à 154°-160°. Mais, en regardant les choses de plus près, nous avons reconnu que ce produit était un mélange (décelé par le dosage du chlore) de monochloro et de dichlorofluorénone. En soumettant alors le dichlorofluorène chimiquement pur f. 128° à l'oxydation, nous avons régulièrement obtenu la dichlorofluorénone de Schmidt et Wagner fusible à 184°-185° et après sublimation, 188°-189°.

Nous avons isolé très commodément le dichlorofluorène f. 128° dans la nitration du 2-chlorofluorène. L'acide nitrique élimine le 2-chlorofluorène à l'état de 2-chloronitrofluorène tandis que, dans les conditions de nos expériences, le dichlorofluorène reste intact. Il préci-

(1) *Berichte* 1921, t. 54, p. 2072.

pite quelquefois avec le 2-chloronitrofluorène, mais quand on purifie celui-ci par cristallisation dans le benzène, le dichlorofluorène reste dissous dans les eaux-mères, étant particulièrement soluble dans ce solvant.

Il cristallise alors dans le benzène en grosses lamelles ou sous forme d'aiguilles fusibles à 128°. La teneur en chlore est vérifiée par l'analyse.

b) DICHLOROFLUORENONE.

La 2-7-dichlorofluorénone f. 184°-185° a été préparée par Schmidt et Wagner (1) par action du pentachlorure de phosphore sur la 2-7-dinitrofluorénone. Il se forme le 2-7-9-9'-tétrachlorofluorène qui, hydrolysé, conduit à cette fluorénone dichlorée. Or, la dinitrofluorénone est obtenue par dégradation de la dinitrophénanthrènequinone et la position des groupes nitrés en para de la liaison diphenylique a été établie par Schultz comme nous l'avons vu page 11.

La même cétone a été obtenue par G. Goldschmiedt et F. Schranzhofer par action du chlore sur la fluorénone, mais dans cette chloruration de la fluorénone ces auteurs rencontrent aussi une cétone fusible à 155°-160° qu'ils n'ont pas analysée.

Par oxydation du dichlorofluorène f. 128°, nous avons obtenu une cétone fusible à 184°-185° comme celle de Schmidt et Wagner.

Oxime de la dichlorofluorénone. — 0,2 gr. de dichlorofluorénone 184°-185° et 0,2 gr. de chlorhydrate d'hy-

(1) *Liebig Ann.* 1912, t. 387, p. 150.

droxylamine sont chauffés avec 40 cc d'alcool au bain-marie. Au refroidissement l'oxime précipite sous forme d'aiguilles jaunes pâles fusibles à 243°.

Comme l'oxime de la 2-7-dichlorofluorénone de Schmidt et Wagner est fusible au même point, nous pouvons conclure une nouvelle fois que notre cétone est identique à celle préparée par ces auteurs.

c) DICHLOROFLUORENOL.

Par hydrogénéation de la 2-7-dichlorofluorénone 184°-185° nous arrivons au 2-7-dichlorofluorénol.

Mode opératoire. — 0,5 gr. de 2-7-dichlorofluorénone sont dissous dans 100 cc. d'alcool et chauffés au bain-marie. Puis on ajoute 10 gr. de poudre de zinc et 20 cc. de NH_4OH à 22 %. En quelques minutes la réduction est finie. On essore et on laisse cristalliser après avoir ajouté de l'eau. Les aiguilles soyeuses incolores se déposent fusibles à 154°-155° (pris au bain sulfurique).

ANALYSE :

S. P., 0,1240; AgCl , 0,1422.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^8\text{OCl}_2$, Cl = 28,51 %

Trouvé Cl = 28,37 %

CHAPITRE IV

NITRATION DU 2-CHLOROFLUORÈNE

La facilité avec laquelle le groupe NO^2 est introduit dans la molécule du 2-bromofluorène et la séparation commode et très rapide du nitrobromofluorène formé nous a incité à appliquer la même méthode pour la préparation du chloronitrofluorène. Il est préférable de nitrer le chlorofluorène que de chlorer le nitrofluorène, parce que cette dernière réaction donnerait lieu vraisemblablement, comme dans le cas du dérivé bromé, à la formation du 9-chloro-2-nitrofluorène et diminuerait notre rendement en 2-chloro-7-nitrofluorène qui seul nous intéresse particulièrement.

Chloronitrofluorène et dérivés

a) CHLORONITROFLUORENE.

Mode opératoire. — 20 gr. de chlorofluorène obtenu par la chloruration directe sont mis dans 200 gr. d'acide acétique cristallisable et chauffés jusqu'à dissolution

complète au bain-marie. On laisse refroidir; au moment où la cristallisation commence, on ajoute goutte à goutte 40 gr. de HNO_3 et on recommence à chauffer. Vers 80° , la nitration se produit et le 2-chloronitrofluorène précipite. Nous laissons refroidir la masse en agitant bien. Le produit essoré et séché fond vers 236° . Le rendement est de 21 gr. en chloronitrofluorène.

Par recristallisation dans le benzène, nous fixons le point de fusion à 237° (pris au bloc Maquenne). Il se présente alors sous la forme d'aiguilles jaunes très pâles.

ANALYSE :

Dosage C et H :

S. P., 0,1080; $\text{CO}_2 = 0,2547$; $\text{H}_2\text{O} = 0,0374$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{ClNO}_2$, C = 63,54 %, H = 3,25 %

Trouvé C = 63,81 %, H = 3,87 %

Dosage de N :

S. P., 0,1986; Ncc = 9,9; $t_1 = 19^\circ$; P = 744 mm.; $t_2 = 18^\circ$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{ClNO}_2$, N = 5,70 %

Trouvé N = 5,56 %

Dosage du Cl :

S. P., 0,1764; AgCl, 0,1040

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{ClNO}_2$, Cl = 14,46 %

Trouvé Cl = 14,58 %

Solubilité :

1 gr. de 2-chloronitrofluorène	est insoluble dans 400 gr. d'alcool
— — —	soluble dans 270 gr. de benzène
— — —	— 230 gr. de chloroforme

b) CHLOROAMINOFLUORENE.

L'hydrogénation du 2-chloronitrofluorène par la poudre de zinc en milieu ammoniacalcoolique nous donne le 2-chloroaminofluorène.

Mode opératoire. — 10,1 gr. de 2-chloronitrofluorène sont mis dans 250 cc. d'alcool à 95 % et chauffés au bain-marie. On ajoute 40 cc. de NH_4OH à 22 % et par petites portions 20 gr. de poudre de zinc. La réduction demande environ une heure et la solution d'amine formée doit être parfaitement incolore. On essore à chaud et on précipite par l'eau.

L'amine obtenue fond à 133° . Par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, le point de fusion s'élève à 134° (pris au bain sulfurique). Elle forme de petites lamelles blanches qui jaunissent par un séjour prolongé à l'air.

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,1538, Ncc. = 8,85; $t_1 = 23^\circ$; P = 743,5 mm; $t_2 = 18^\circ$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{ClN}$, N = 6,50 %

Trouvé N = 6,30 %

Dosage du Cl :

S. P., 0,1150; AgCl, 0,0778.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{ClN}$, Cl = 16,48 %

Trouvé Cl = 16,74 %

Cryoscopie dans le benzène :

Substance : 0,256; Benzène : 43,680; Abaissement : $0,14^\circ$.

Poids moléculaire : Calculé, 215,5; trouvé, 213.

Solubilité :

1 gr. de 2-chloroaminofluorène est soluble dans 60 gr. d'alcool

— — — — 22 gr. de benzène

— — — — 20 gr. de chloroforme

A la température de 18° .

Chlorhydrate du 2-chloroaminofluorène. — Pour former le chlorhydrate, nous dissolvons le 2-chloroamino-

fluorène dans l'éther et précipitons la solution éthérée par de l'acide chlorhydrique à 10 %. Il se dépose sous forme cristalline blanche. On l'essore et on le sèche.

ANALYSE :

S. P. 0,2127; NaOH, 0,1 N = 8,4 cc.

Calculé pour $C^{13}H^{11}Cl^2N$, HCl = 14,40 %

Trouvé HCl = 14,35 %

c) CHLORONITROFLUORENONE.

L'oxydation du 2-chloronitrofluorène en 2-chloronitrofluorénone s'effectue aisément au moyen du $Na^2Cr^2O^7$. $2H^2O$ et de l'acide acétique. Le rendement est quantitatif.

On opère de la même façon que pour le 2-bromonitrofluorène, en employant la quantité correspondante de $Na^2Cr^2O^7.2H^2O$ plus un excès de 10 %.

La 2-chloronitrofluorénone est peu soluble dans l'acide acétique et précipite au refroidissement sous forme d'aiguilles d'un jaune vif. Par recristallisation dans l'acide acétique, nous fixons leur point de fusion à 230° (pris au bloc Maquenne).

ANALYSE :

Dosage de C et H :

S. P., 0,2242; CO^2 = 0,4961; H^2O = 0,0479

Calculé pour $C^{13}H^6O^3ClN$, C = 60,11 %; H = 2,31 %

Trouvé C = 60,35 %; H = 2,39 %

Dosage de N :

S. P., 0,2294, N = 11,6; t_1 = 18° ; P = 735 mm.; t_2 = 18°

Calculé pour $C^{13}H^6O^3ClN$, N = 5,40 %

Trouvé N = 5,60 %

Dosage du Cl :

S. P., 0, 1662; AgCl, 0,0931

Calculé pour $C^{12}H^8O^3ClN$, Cl = 13,68 %

Trouvé Cl = 13,86 %

Solubilité :

1 gr. de 2-chloronitrofluorénone est insoluble dans 230 gr. d'alcool

— — — — 400 gr. de benzène

— — — soluble dans 380 gr. de chloroforme

A la température de 18°.

d) CHLOROAMINOFLUORENONE.

Nous avons vu dans le chapitre des dérivés nitrés du 2-bromofluorène page 37 que l'hydrogénation de la 2-bromo-7-nitrofluorénone par H^2S et NH^3 en milieu alcoolique transforme le groupe NO^2 en groupe NH^2 tout en laissant la fonction cétonique intacte.

La même réaction s'applique à la chloronitrofluorénone.

Mode opératoire. — 7,5 gr. de chloronitrofluorénone sont mis en suspension dans 350 cc. d'alcool. On ajoute 40 cc. de NH^4OH à 22 % et on chauffe au bain-marie, en envoyant un courant de H^2S dans la solution. La couleur du liquide passe rapidement du jaune au rouge et en une heure et demie environ, la réduction est finie. Au refroidissement la 2-chloroaminofluorénone précipite sous forme de longues aiguilles rouges.

Les cristaux de la 2-chloroaminofluorénone paraissent plus bleutés que ceux de la 2-bromoaminofluorénone.

Le point de fusion de la 2-chloroaminofluorénone est 203°-205° (pris au bloc Maquenne).

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,1024; Ncc. = 5,1; $t_1 = 12^\circ$; P = 757 mm.; $t_2 = 16^\circ$

Calculé pour $C^{12}H^8OCIN$, N = 6,10 %

Trouvé N = 5,84 %

Dosage du Cl :

S. P., 0,0823; AgCl, 0.0496

Calculé pour $C^{12}H^8OCIN$, Cl = 15,47 %

Trouvé Cl = 14,91 %

Solubilité :

1 gr. de 2-chloroaminofluorénone est insoluble dans 320 g. d'alcool

— — — — 270 gr. de benzène

— — — — 240 gr. de chloroforme

A la température de 18° .

Chlorhydrate de la 2-chloroaminofluorénone. — On dissout l'amine dans l'éther et la solution éthérée est traitée par HCl à 10 %. Le chlorhydrate jaune précipite. On l'essore et on le sèche.

ANALYSE :

S. P. 0,1662; NaOH, 0,1; N = 6,4 cc.

Calculé pour $C^{12}H^8Cl^2ON$, HCl = 13,72 %

Trouvé HCl = 14,05 %

e) CHLOROAMINOFLUORENOL.

Pour obtenir ce dérivé, nous pouvons continuer l'hydrogénation de la cétone obtenue précédemment en remplaçant H^2S par la poudre de zinc.

Mais nous préférons partir directement de la 2-chloronitrofluorénone et hydrogéner les deux fonctions en

même temps par la poudre de zinc et NH^+ en milieu alcoolique.

Mode opératoire. — 6,8 gr. de 2-chloronitrofluorénone sont mis dans 400 cc. d'alcool. On chauffe au bain-marie. On ajoute 60 cc. de NH^+OH à 22 % et 50 gr. de poudre de zinc. La coloration de la solution passe d'abord du jaune au rouge et quand le liquide devient incolore, la réduction est terminée. On essore à chaud et on précipite par l'eau. Le produit obtenu est jaune et sa couleur vire à l'orangé par un séjour prolongé à l'air.

Par recristallisation dans l'alcool du produit régénéré du chlorhydrate, nous arrivons à des cristaux blancs qui fondent mal entre 180° et 190° . En employant le benzène comme solvant, le point de fusion s'élève à 198° - 200° (pris au bloc Maquenne par projection).

ANALYSE :

Dosage de N :

S. P., 0,1070; $\text{Ncc} = 5,6$; $t_1 = 13^\circ$; $P = 757$ mm.; $t_2 = 16^\circ$

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{OCIN}$, $\text{N} = 6,08$ %

Trouvé $\text{N} = 6,11$ %

Dosage du Cl :

S. P. 0,1085; AgCl , 0,0695

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{OCIN}$, $\text{Cl} = 15,33$ %

Trouvé $\text{Cl} = 15,84$ %

Solubilité :

1 gr. de 2-chloroaminofluorénol est soluble dans 100 gr. d'alcool

— — — insoluble dans 800 gr. de benzène

— — — — 1.150 gr. de chloroforme

A la température de 18° .

Chlorhydrate du 2-chloroaminofluorénol. — On forme le chlorhydrate en dissolvant l'amine dans l'éther et en

précipitant la solution étherée par l'HCl à 10 %. On essore le chlorhydrate déposé sous forme blanche cristalline et on le sèche sous vide.

ANALYSE :

S. P. 0,1965; NaOH, 0,1; N = 7,3 cc.

Calculé pour $C^{12}H^{11}Cl^2ON$, HCl = 13,62 %

Trouvé HCl = 13,55 %

**Démonstration de la position du groupe NO_2
dans le 2-chloronitrofluorène et dérivés**

La rapidité avec laquelle nous avons déterminé la position du groupe NO_2 dans le 2-bromo-7-nitrofluorène, au moyen de la réaction de Sandmeyer nous engage à appliquer la même méthode au 2-chloronitrofluorène.

Nous avons rappelé dans le chapitre précédent comment la position des deux atomes de chlore a été établie dans la 2-7-dichlorofluorénone 188°-189° (page 52).

Nous partons de la 2-chloroaminofluorénone obtenue par réduction de la 2-chloronitrofluorénone et par la réaction de Sandmeyer nous introduisons l'atome de Cl à la place du groupe NH_2 .

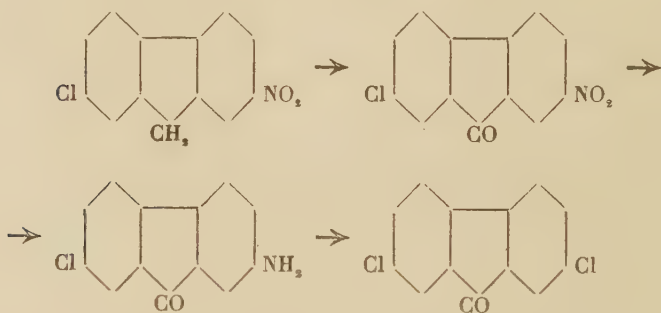
Mode opératoire. — 1 gr. de 2-chloroaminofluorénone est empâté avec 10 cc. d'acide sulfurique à 10 % au bain-marie. On laisse refroidir et on diazote avec 20 cc. de solution de $NaNO_2$ à 138 gr. par litre. Le diazo est versé dans la solution bouillante de Cu^2Cl^2 dans l'acide chlorhydrique concentré. Après la décomposition, on essore le produit, on le lave avec NH_4OH et on le sèche. Le produit sec est dissous dans l'éther et la solution étherée

est débarrassée du 2-fluorénol par lavage à la soude à 5 %. Puis nous précipitons l'amine non transformée par HCl à 10 % et après lavage à l'eau nous chassons l'éther.

Le produit obtenu est recristallisé dans l'acide acétique et les cristaux déposés fondent à 184°-185° (non corr. pris au bain sulfurique).

Il se présente sous forme de longues aiguilles jaunes et se montre identique à la 2-7-dichlorofluorénone de Schmidt et Wagner. Son oxime fusible à 243° est encore identique à celle de ces auteurs.

Or cette 2-7-dichlorofluorénone a été obtenue à partir de la 2-chloroaminofluorénone et celle-ci dérive par réduction de la 2-chloronitrofluorénone. Elle-même provenait de l'oxydation du 2-chloronitrofluorène :



Nous avons donc préparé par nitration du 2-chlorofluorène le 2-chloro-7-nitrofluorène.

CHAPITRE V

IODOFLUORÈNE ET DÉRIVÉS

A. Korczynski, G. Karłowska et L. Kierzek (1) prétendent que la combinaison diazoïque provenant du 2-aminofluorène est excessivement stable et leurs essais pour préparer les 2-halogéno-fluorènes au moyen de la réaction de Sandmeyer furent tous négatifs (2).

Cette conclusion est inexacte parce que nous avons déjà montré que la combinaison diazoïque se comporte tout à fait normalement dans la réaction de Sandmeyer : dans le remplacement du groupe diazo par le chlore et le brome. Pour compléter notre étude, nous donnons ci-dessous la préparation du 2-iodofluorène bien qu'il ait été déjà préparé par les savants polonais à partir du chlorhydrate de la fluorénylhydrazine par action de l'iode dans l'iodure de potassium.

a) IODOFLUORENE.

Mode opératoire. — 10 gr. de 2-aminofluorène sont empâtés avec 15 gr. d'acide iodhydrique à 60 % de façon

(1) *Bull. de Soc. chim.*, 1927, 4, t. 41-42, p. 66.

(2) « Nous n'avons pas pu préparer de celle-ci, disent ces auteurs, non seulement les chloro- et bromofluorène, mais non plus l'iodofluorène. »

à obtenir une bouillie tout à fait homogène. Puis on diazote avec 3,8 gr. de NaNO^2 en solution dans 40 cc. d'eau. La diazotation est très vive et le diazo formé est brun. Pour le décomposer, nous le versons sur de l'iodure cuivreux en solution dans l'acide iodhydrique. Mais la décomposition ne semble pas se produire. Nous chauffons au bain-marie et après un certain temps nous voyons un léger dégagement de bulles et la masse primitivement brune claire devient plus foncée et se décolle des parois du ballon. Nous laissons refroidir et essorons le produit de décomposition. On le lave à NH^4OH à 22 % pour éliminer le sel cuivreux et on le sèche. La masse sèche est dissoute dans l'éther et la solution étherée est lavée à la soude à 5 % pour éliminer le composé phénolique puis précipitée à HCl à 10 % pour enlever l'amine non transformée. On chasse l'éther et on recristallise le résidu obtenu dans l'alcool.

Après une recristallisation, le produit fond vers 121° ; en poursuivant les cristallisations dans l'acide acétique, nous arrivons au produit fusible à 128° . Il se sublime facilement et on l'obtient alors sous forme de lamelles incolores.

ANALYSE :

S. P. 0,1417; AgI , 0,1135

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{I}$, I = 43,49 %

Trouvé I = 43,30 %

b) IODOFLUORENONE.

L'oxydation du 2-iodofluorène au moyen du $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, $2\text{H}^2\text{O}$ et de l'acide acétique nous donne la 2-iodofluorénone.

Mode opératoire. — 0,6 gr. de 2-iodofluorène sont dissous dans 50 gr. d'acide acétique et chauffés à l'ébullition avec 5 gr. de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ pendant une heure. On verse dans l'eau le produit d'oxydation, on l'essore et on le sèche. Par recristallisation dans l'acide acétique, nous obtenons une cétone fusible à 152° (pris au bain de mercure), tandis que les savants polonais (*loco citato*) donnent 142° - 143° comme point de fusion.

ANALYSE :

S. P. 0,1332; AgI, 0,1030

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^7\text{OI}$, I = 41,5 %

Trouvé I = 41,8 %

CHAPITRE VI

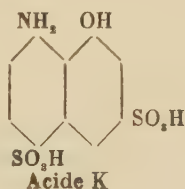
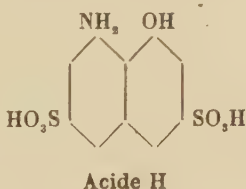
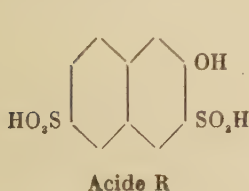
COLORANTS

En plus des matières premières que nous avons préparées personnellement, nous avons également introduit dans cette étude de colorants le 2-sulfo-7-aminofluorène et le 2-7-disulfo-x-aminofluorène obtenus par M. Geofroy, de sorte que ce chapitre qui traite des colorants monoazoïques dérivés des aminohalogénofluorènes et aminosulfofluorènes comporte quatre groupes de colorants :

- | | |
|------|--|
| I. | Colorants du 2-bromo-7-aminofluorène et dérivés, |
| II. | — 2-chloro-7-aminofluorène — |
| III. | — 2-sulfo-7-aminofluorène |
| IV. | — 2-7-disulfo-x-aminofluorène |

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour préparer les colorants azoïques, nous diazotons les chlorhydrates d'amines et les diazos formés sont copulés avec les trois copulants ci-dessous.



Ces copulants ont été choisis à cause de la richesse des colorants qui en dérivent tant au point de vue de la coloration qu'au point de vue tinctorial. Il serait naturellement nécessaire de pousser l'investigation avec d'autres copulants, ce qui mettrait sans doute encore plus en lumière les intéressantes propriétés de nos matières intermédiaires.

I. — Colorants du 2-bromo-7-aminofluorène et dérivés

1) COLORANTS DU 2-BROMO-7-AMINOFLUORÈNE.

Nous commençons cette étude des colorants par le 2-aminofluorène substitué en 7 par un atome de brome.

Diazo du 2-bromo-7-aminofluorène.

Mode opératoire. — Nous préparons le chlorhydrate en faisant réagir un peu plus d'une molécule d'acide chlorhydrique à 10 % sur une molécule d'amine en opérant sur un gramme de bromo-aminofluorène. On essore le chlorhydrate formé pour le débarrasser de son excès d'eau et on l'empâte avec 1 molécule un quart d'acide chlorhydrique toujours à 10 % de façon à obtenir une bouillie tout à fait homogène qui se prête très bien à la diazotation. On diazote en faisant couler sur le chlorhydrate d'amine la quantité nécessaire de NaNO_2 à 13,8 gr. par litre en continuant l'agitation.

Le diazo formé est jaune et paraît très soluble dans le milieu de formation.

Copulation avec l'acide R. — Le composé diazoïque est versé par petites portions dans la solution alcaline d'acide R, en quantité correspondante au poids d'amine mise en œuvre. Un précipité rouge apparaît, qui est notre colorant azoïque. On laisse repo-

ser quelques heures, puis on filtre et après avoir lavé le colorant avec un peu de solution saturée de NaCl, on le met à sécher dans le siccateur à acide sulfurique.

Copulation avec l'acide K. — On opère de la même façon que précédemment et le colorant obtenu est de couleur violette; il est plus soluble que le précédent.

Copulation avec l'acide H. — La copulation se fait également très bien et le colorant formé est aussi violet, mais plus foncé qu'avec l'acide K.

2) COLORANTS DE LA 2-BROMO-7-AMINOFLUORÉNONE.

Ici nous nous trouvons *a priori* dans les conditions les plus avantageuses possibles, car l'introduction du chromophore C = O fait apparaître le chromophore essen-



tiel de Liebig, c'est-à-dire trois doubles liaisons en position conjuguées croisées. Aussi la théorie se vérifie-t-elle et la couleur de la matière intermédiaire passe au rouge. Mais la solubilité de ce corps dans les solvants organiques est diminuée et cela provoque — notons-le en passant — une répercussion sur le pouvoir tinctorial des colorants qui sont eux-mêmes aussi moins solubles. Ce n'est sans doute là qu'une simple coïncidence.

Diazo de la 2-bromo-7-aminofluorénone.

Mode opératoire. — Le chlorhydrate est formé de la même façon que dans le premier cas, en ayant toujours soin de faire une pâte tout à fait homogène. Puis on y fait couler goutte à goutte la quantité correspondante de solution de NaNO².

Le diazo jaune précipite au cours de la diazotation sous forme de flocons.

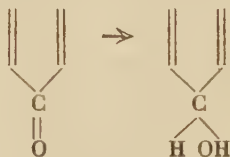
Copulation avec l'acide R. — On verse le diazo formé dans la quantité correspondante de solution alcaline d'acide R et aussitôt nous avons précipitation d'un colorant rouge. On l'essore, on le lave avec un peu de solution saturée de chlorure de sodium et on le sèche sous siccateur.

Copulation avec l'acide K. — Avec l'acide K, en opérant de la même façon que précédemment, nous obtenons un colorant violet.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H donne un colorant plus bleuté que celui obtenu précédemment avec l'acide K.

3) COLORANTS DU 2-BROMO-7-AMINOFLUORÉNOL.

En passant de la bromoaminofluorénone au bromoaminofluorénol, nous faisons disparaître la double liaison et par suite le chromophore essentiel de Liebig :



Par conséquent, il doit en résulter un changement de couleur. En effet le bromoaminofluorénol est presque incolore.

Par contre, nous avons une grande augmentation de solubilité et corrélativement une augmentation de solubilité des colorants correspondants. Il y a là de nouveau une relation expérimentale curieuse intéressante à signaler.

Diazo du 2-bromo-7-aminofluorénol.

Mode opératoire. — On forme le chlorhydrate comme précédemment en opérant toujours sur 1 gr. d'amine et on diazote.

Le diazo formé paraît beaucoup plus soluble que dans le cas de la bromoaminofluorénone.

Copulation avec l'acide R. — Le diazo obtenu précédemment est versé par petites portions dans la solution alcaline d'acide R. Il semble bien que le colorant rouge obtenu soit plus soluble que ceux préparés précédemment, mais il précipite cependant dans son milieu de formation sans qu'on ait besoin de le saler.

Copulation avec l'acide K. — Avec l'acide K, nous obtenons un colorant violet qui précipite également assez bien.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H donne un colorant violet qui semble être plus bleuté qu'avec l'acide K.

II. — Colorants du 2-chloro-7-aminofluorène et dérivés

1) COLORANTS DU 2-CHLORO-7-AMINOFLUORÈNE.

Diazo du 2-chloro-7-aminofluorène.

Mode opératoire. — Nous faisons le chlorhydrate dans les conditions habituelles en partant de 1 gr. d'amine. Puis nous le diazotons avec la quantité théorique de NaNO_2 à 13,8 gr. par litre.

Le diazo précipite au cours de la diazotation sous forme de flocons jaunes.

Copulation avec l'acide R. — Le diazo formé est versé lentement dans la solution alcaline d'acide R et aussitôt un colorant rouge précipite. On l'essore, on le lave à l'eau salée et on le sèche.

Copulation avec l'acide K. — La copulation se fait également très bien et le colorant précipite. Quant à sa couleur elle apparaît plus bleutée que celle du colorant correspondant au dérivé bromé.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H donne un colorant violet qu'on essore et sèche.

2) COLORANTS DE LA 2-CHLORO-7-AMINOFLUORÉNONE.

Bien que les dérivés chlorés présentent en général dans cette série une plus grande solubilité dans les solvants organiques que les dérivés bromés, il semble que la solubilité de la chloroaminofluorénone soit très peu influencée par son atome de chlore.

Diazo de la 2-chloro-7-aminofluorénone.

Mode opératoire. — On prépare le chlorhydrate et on le diazote en opérant toujours dans les mêmes conditions.

Le diazo est jaune vert, assez soluble.

Copulation avec l'acide R. — Le colorant précipite dès que les premières portions de diazo sont versées dans la solution d'acide R. Il est rouge et se montre très peu soluble dans le milieu de formation.

Copulation avec l'acide K. — La copulation avec l'acide K nous donne un colorant violet qui précipite presque aussi bien que le premier.

Copulation avec l'acide H. — Le colorant obtenu avec l'acide H est également violet et précipite aussi sans salage.

3) COLORANTS DU 2-CHLOROAMINOFLUORÉNOL.

Diazo du 2-chloro-7-aminofluorénol.

Mode opératoire. — Le diazo est préparé suivant le mode opératoire habituel en partant toujours de 1 gr. d'amine.

Copulation avec l'acide R. — Avec l'acide R le diazo obtenu donne un colorant rouge. On l'essore et on le sèche sous siccateur.

Copulation avec l'acide K. — Par copulation avec l'acide K, nous obtenons un colorant violet qui, très soluble au début de sa formation, précipite tout de même, sans qu'il soit nécessaire de le saler, lorsque la copulation est terminée.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H donne aussi un colorant violet très soluble au début que l'on isole comme le précédent.

III. — Colorants du 2-amino-7-sulfofluorène

Ce sulfoaminofluorène préparé par M. Geoffroy nous a servi pour compléter l'étude des colorants dérivés du 2-aminofluorène. Il se présente sous forme d'une substance blanche fusible à 330°. Nous préparons le diazo dans les conditions indiquées par l'auteur (1).

Diazo du 2-amino-7-sulfofluorène.

Mode opératoire. — 1 gr. de sel de Na de sulfoaminofluorène est dissous dans l'eau chaude et refroidi. On ajoute la quantité nécessaire de NaNO_2 pour la diazotation et on diazote en y faisant couler HCl en quantité correspondante.

Le diazo cristallise sous forme de petites aiguilles d'aspect moiré.

Copulation avec l'acide R. — On verse le diazo dans la solution alcaline d'acide R et un colorant rouge précipite sans qu'on ait besoin de le saler. On l'essore, on le lave avec un peu de solution saturée de NaCl et on le sèche.

Copulation avec l'acide K. — Le diazo préparé comme précédemment est versé par petites portions dans la solution alcaline d'acide K. Nous obtenons un colorant violet que nous traitons comme d'habitude.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H. donne également un colorant violet.

(1) M. Geoffroy. Thèse de doctorat d'Université de Nancy, juin 1925.

IV. — Colorants du 2-7-disulfo- α -aminofluorène

Ce dérivé préparé également par M. Geoffroy se trouvait à notre disposition sous forme de sel de baryum de l'acide amino-2-7-disulfo.

Diazo du 2-7-disulfo- α -aminofluorène.

Mode opératoire. — Nous prenons 1,4 gr. du sel de baryum de l'acide 2-7-disulfoaminofluorénique et le dissolvons dans l'eau. Puis nous mettons l'acide disulfoaminofluorénique en liberté par addition d'acide sulfurique en quantité nécessaire pour décomposer le sel et former le sulfate d'amine. Nous filtrons le BaSO_4 et l'acide disulfoaminofluorène est diazoté dans les conditions habituelles.

Le diazo est très soluble dans le milieu de sa formation.

Copulation avec l'acide R. — On verse le diazo dans la solution alcaline d'acide R, mais le colorant ne précipite pas. On sale fortement avec une solution saturée de NaCl mais, même après une addition de NaCl en cristaux, nous essayons pour précipiter le colorant furent négatifs.

Copulation avec l'acide K. — Le diazo obtenu comme précédemment est versé dans la solution alcaline d'acide K. Le colorant formé est également impossible à isoler par salage.

Copulation avec l'acide H. — L'acide H fournit à la copulation un colorant que nous n'avons pas pu isoler simplement.

TEINTURE

Après avoir bien séché sous siccateur, pendant plusieurs jours, les colorants que nous avons pu isoler, nous avons procédé aux essais de teinture sur la laine et

le coton pour comparer la couleur de ces différents colorants entre eux et examiner leur valeur pratique. Les teintures avec les colorants issus du disulfoaminofluorène ont été faites dans le milieu de formation.

Teinture de la laine. — Les essais de teinture de la laine furent faits sur des écheveaux de 4 gr. Le bain de teinture contenait environ 500 cc. d'eau, 0,4 cc. d'acide sulfurique à 10 % et 4 cc. de Na^2SO^4 à 10 %. La quantité de colorant était de 3 % et 1 % par rapport au poids de laine. La teinture fut faite à chaud.

Tous les colorants se fixent très bien sur la laine, sauf ceux dérivant du 2-7-disulfo-x-aminofluorène qui ont laissé la laine telle qu'elle était avant d'être plongée dans le bain de teinture.

Teinture du coton. — Pour le coton, le bain de teinture était légèrement alcalin (1 cc. de K^2CO^3 à 10 %); il contenait environ 200 cc. d'eau et 4 cc. de Na^2SO^4 . Les teintures furent faites sur des écheveaux de 3,8 gr. de coton et avec une quantité de colorant correspondant à 3 % et 1 % du poids de fibre.

Les colorants montent presque aussi bien sur le coton que sur la laine; cependant les colorants préparés à partir du 2-7-disulfo-x-aminofluorène sont trop solubles et ne se fixent que partiellement sur le coton et, chose curieuse, pas du tout sur la laine.

En comparant les teintures obtenues sur une même fibre avec les colorants préparés, nous arrivons à la conclusion que la nature du substituant introduit dans la molécule du 2-aminofluorène, en para de la liaison diphenylique, influence peu la coloration pour un même copulant. Cependant, les substituants chlore, brome, groupe sulfonique agissent sans exception comme hypochromes et dans l'ordre suivant : Cl, Br, SO^3H .

Les colorants renfermant SO^3H sont naturellement

plus solubles que ceux renfermant des halogènes. Mais dans ces derniers, ce sont les dérivés chlorés les plus solubles.

Quand on passe des dérivés fluoréniques aux dérivés fluorénoniques, toutes choses égales par ailleurs, on constate que le groupe CO agit comme hypsochrome et ceci est en contradiction avec la prévision que l'on pouvait envisager.

Au contraire, lorsqu'on transforme les dérivés fluoréniques en composés fluorénoliques, il y a action bathochrome marquée et en même temps intensification de la nuance, mais cela n'est peut-être dû qu'à la différence de solubilité des colorants et il y aurait lieu pour compléter notre étude de faire des déterminations spectrophotométriques sur ces colorants.

CONCLUSIONS

En résumé :

Nous avons repris la bromuration du fluorène et avons démontré que par monobromuration il se fait le 2-bromofluorène p. f. 111,5°. A côté on obtient toujours du 2-7-dibromofluorène p. f. 162°-163°.

L'oxydation du 2-bromofluorène 111,5° nous a donné la 2-bromofluorénone f. 142°-143° qui, réduite, fournit le 2-bromofluorénol p. f. 129°-130°. Celui-ci traité par HCl concentré conduit au 2-bromo-9-chlorofluorène décrit dans la littérature chimique comme le 2-bromofluorénol.

Par dibromuration, il se fait le 2-7-dibromofluorène p. f. 162°-163° et la cétone correspondante fond à 197°-198°. Par réduction de celle-ci, on arrive au 2-7-dibromofluorénol. L'éthérification par HCl concentré donne le 2-7-dibromo-9-chlorofluorène fusible à 154°-155°.

Nous avons nitré le 2-bromofluorène et avons établi que le groupe NO² se place en 7 en donnant le 2-bromo-7-nitrofluorène p. f. 236°. Par réduction on obtient le 2-bromo-7-aminofluorène f. 146°. En oxydant le 2-bromo-7-nitrofluorène, nous sommes arrivés à la 2-bromo-7-nitrofluorénone fusible à 230° qui, par réduction partielle donne la 2-bromo-7-aminofluorène f. 233°-234° et

par réduction complète le 2-bromo-7-aminofluorénol f. 186°-187°.

La bromuration du 2-nitrofluorène f. 154° nous a donné le 2-nitro-7-bromofluorène identique au 2-bromo-7-nitrofluorène. A côté il se forme le 2-nitro-9-bromofluorène p. f. 143°.

Ensuite nous avons chloré le fluorène et avons vérifié que le chlore se place en 2. Nous donnons ainsi une nouvelle méthode de préparation du 2-chlorofluorène. En même temps on obtient le 2-7-dichlorofluorène f. 128°.

L'oxydation du 2-chlorofluorène p. f. 97° fournit la 2-chlorofluorénone qui, réduite, donne le 2-chlorofluorénol f. 142°.

Le 2-7-dichlorofluorène transformé en cétone fond à 184°-185° et par hydrogénation nous arrivons au 2-7-dichlorofluorénol fusible à 154°-155°.

Par nitration du 2-chlorofluorène, nous avons préparé le 2-chloro-7-nitrofluorène f. 237° dont nous avons bien déterminé la constitution. A partir de ce corps nous avons fait le 2-chloro-7-aminofluorène fusible à 134° et la 2-chloro-7-nitrofluorénone f. 230°. La réduction partielle de cette cétone conduit à la 2-chloro-7-aminofluorénone f. 203°-205° et par réduction plus avancée nous obtenons le 2-chloro-7-aminofluorénol p. f. 198°-200°.

Enfin, nous avons préparé le 2-iodofluorène p. f. 128° qui, oxydé, donne la 2-iodofluorénone fusible à 152°.

Au cours de cette étude nous avons fait connaître les corps nouveaux suivants :

2-bromofluorène	p. f. 111,5°
2-bromofluorénone (1)	p. f. 142°-143°
2-bromofluorénol	p. f. 129°-130°
2-chlorofluorénol	p. f. 142°

(1) En réalité cette cétone a été décrite comme fusible à 134°.

2-7-dichlorofluorénol	p. f. 154°-155°
2-7-dibromo-9-chlorofluorène	p. f. 154°-155°
2-bromo-7-nitrofluorène	p. f. 236°
2-bromo-7-aminofluorène	p. f. 146°
Chlorhydrate du 2-bromo-7-aminofluorène	
Diazo du 2-bromo-7-aminofluorène copulé avec acides R, K, H.	
2-bromo-7-aminofluorénone	p. f. 233°-234°
Chlorhydrate de la 2-bromo-7-aminofluorénone	
Diazo de la 2-bromo-7-aminofluorénone copulé avec acides R, K, H.	
2-bromo-7-aminofluorénol	p. f. 186°-187°
Chlorhydrate du 2-bromo-7-aminofluorénol	
Diazo du 2-bromo-7-aminofluorénol copulé avec acides R, K, H.	
2-chloro-7-nitrofluorène	p. f. 237°
2-chloro-7-nitrofluorénone	p. f. 230°
2-chloro-7-aminofluorène	p. f. 134°
Chlorhydrate du 2-chloro-7-aminofluorène	
Diazo du 2-chloro-7-aminofluorène copulé avec acides R, K, H.	
2-chloro-7-aminofluorénone	p. f. 203°-205°
Chlorhydrate de la 2-chloro-7-aminofluorénone	
Diazo de la 2-chloro-7-aminofluorénone copulé avec acides R, K, H.	
2-chloro-7-aminofluorénol	p. f. 198°-200°
Chlorhydrate du 2-chloro-7-aminofluorénol	
Diazo du 2-chloro-7-aminofluorénol copulé avec acides R, K, H.	

L'orientation dans l'halogénéation est la même pour le fluorène que pour la fluorénone.

L'halogène dans les dérivés halogénés peut être remplacé par le groupe NH^2 par l'action de NH^3 aqueux en présence de sel cuivreux. Ceci constitue une nouvelle méthode de préparation des amines dans cette série.

Contrairement à ce qu'on prétendait dernièrement (1), le diazo du 2-aminofluorène se comporte tout à fait normalement dans la réaction de Sandmeyer et nous a permis d'obtenir les 2-halogénofluorènes suivants :

2-chlorofluorène
2-bromofluorène
2-iodofluorène.

(1) Voir page 63.

En observant les points de fusion des dérivés halogénés, nous avons remarqué qu'ils sont d'autant plus élevés que le poids atomique de l'halogène introduit dans la molécule du fluorène est plus grand.

2-chlorofluorène 97°	2-bromofluorène 111,5°	2-iodofluorène 128°
2 chlorofluorénone 123°	2-bromofluorénone 142°-143°	2-iodofluorénone 152°
2-7-dichlorofluorène 128°		2-7-dibromofluorène 163°
2-7-dichlorofluorénone 184-185°		2-7-dibromofluorénone 197°-198°
2-7dichlorofluorénol 154°-155°		2-7-dibromofluorénol 168°

Exception : 2-chlorofluorénol, 142°; 2-bromofluorénol, 129°-130°.

Pour les colorants, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1. La couleur est très peu influencée par la nature du substituant introduit en 7 dans la molécule du 2-amino-fluorène et ne dépend que du copulant employé.

2. La solubilité des colorants augmente quand on passe des dérivés bromés aux dérivés chlorés, et le maximum est atteint par l'introduction du groupe OH dans ces derniers.

Les essais de solidité à l'eau faits au laboratoire nous permettent de dire que par un bouillon d'une demi-heure dans l'eau calcaire, en présence de témoins blancs coton et laine, c'est la laine qui se colore fortement tandis que le coton reste presque incolore. Par contre, l'immersion dans l'eau distillée provoque un dégorgement sur le coton tandis que la laine est très peu colorée.

Ceci nous permet de conclure que les colorants dont nous avons réalisé la synthèse présentent des propriétés suffisamment intéressantes pour fixer l'attention des coloristes. Ils se classent dans la catégorie des colorants mi-laine, c'est-à-dire montrant une affinité partagée pour les fibres animales et végétales.

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Ammoniaque synthétique **au point de vue théorique et industriel**

Vu et approuvé :

Nancy, le 21 Mars 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 23 Mars 1927.

Le Recteur de l'Académie de Nancy :

CH. ADAM.

MEMBRE DE L'INSTITUT

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER	
I. — Monobromuration du fluorène	7
a) Monobromofluorène	7
<i>Synthèse et démonstration de constitution du</i> <i>2-bromofluorène.....</i>	11
b) Monobromofluorénone	14
c) Aminofluorénone	18
d) Aminofluorénol	19
e) Bromofluorénol	19
II. — Dibromuration du fluorène	22
a) Dibromofluorène	24
b) Dibromofluorénone	25
<i>Préparation de la dibromofluorénone.....</i>	28
c) Dibromofluorénol	29
CHAPITRE II	
Nitration du 2-bromofluorène.....	31
a) Bromofluorène	32
b) Bromoaminofluorène	33
c) Bromonitrofluorénone	35
<i>Réduction de la 2-bromonitrofluorénone.....</i>	37
d) Bromoaminofluorénone	37
e) Bromoaminofluorénol	38
<i>Démonstration de la position du groupe NO₂ dans</i> <i>le 2-bromonitrofluorène et ses dérivés</i>	40

CHAPITRE III

Chloruration du fluorène.....	44
I. — <i>Monochlorofluorène et dérivés.....</i>	44
a) Monochlorofluorène.....	45
b) Chlorofluorénone.....	46
c) Chlorofluorénol.....	47
Monochloruration directe du fluorène.....	47
II. — <i>Dichlorofluorène et dérivés.....</i>	50
a) Dichlorofluorène.....	50
b) Dichlorofluorénone.....	52
c) Dichlorofluorénol.....	53

CHAPITRE IV

Nitration du 2-chlorofluorène.....	54
a) Chloronitrofluorène.....	54
b) Chloroaminofluorène.....	55
c) Chloronitrofluorénone.....	57
d) Chloroaminofluorénone.....	58
e) Chloroaminofluorénol.....	59
<i>Démonstration de la position du groupe NO₂ dans le 2-chloronitrofluorène et dérivés.....</i>	61

CHAPITRE V

Iodofluorène et dérivés.....	63
a) Iodofluorène.....	63
b) Iodofluorénone.....	64

CHAPITRE VI

Colorants.....	67
<i>Partie expérimentale.....</i>	67
I. — Colorants du 2-bromo-7-aminofluorène et dérivés.....	68
II. — Colorants du 2-chloro-7-aminofluorène et dérivés.....	71
II. — Colorants du 2-amino-7-sulfofluorène....	73
IV. — Colorants du 2-7-disulfo- <i>x</i> -aminofluorène <i>Teinture</i>	74
CONCLUSIONS.....	77

ERRATUM

Page 77, dernière ligne, *au lieu de* : 2 bromo-7-aminofluorène

lire : 2-bromo-7-aminofluorénone

